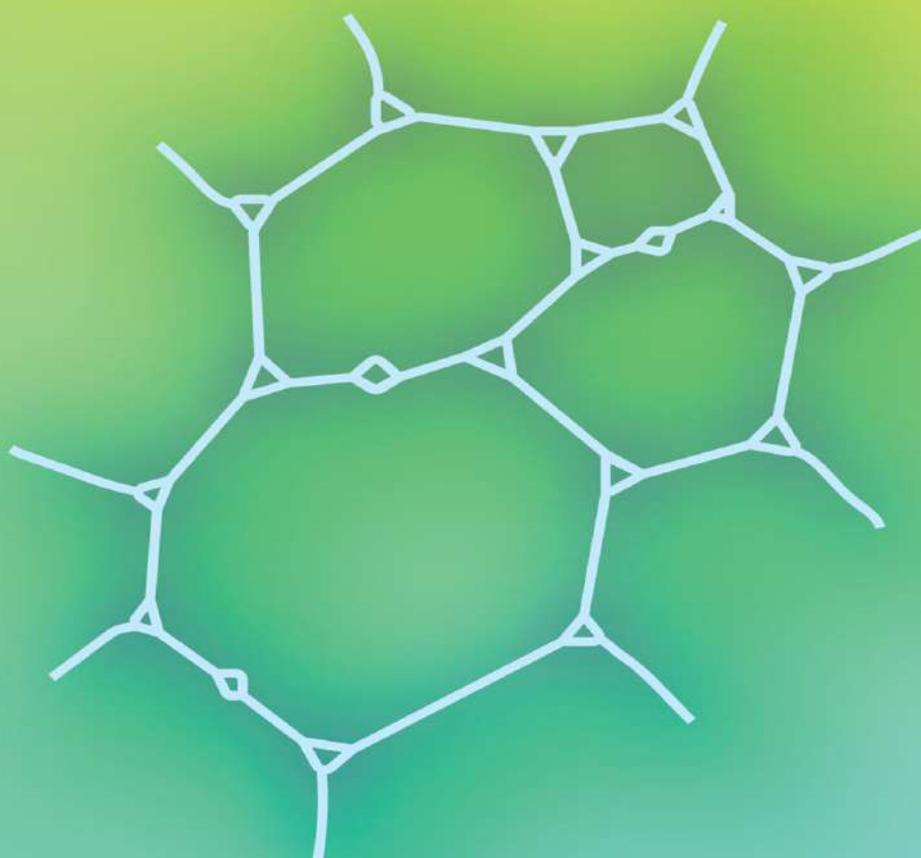


Рахаман М.Н.

# ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК

Синтез. Консолидация. Спекание



Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского

М.Н. Рахаман

ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК  
СИНТЕЗ. КОНСОЛИДАЦИЯ. СПЕКАНИЕ

Учебное пособие

*Под редакцией В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина*

Нижний Новгород  
2022

УДК 666.3/.7(075.8)

ББК К663.52я73-5

Р 27

Рахаман, М.Н.

Р 27

**Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание:** учебное пособие / М.Н. Рахаман, [пер. с англ.]; под ред. В.Н. Чувильдеева, М.С. Болдина, Д.А. Пермина. – Нижний Новгород: ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2022. – 741 с.

ISBN 978-5-91326-777-1

В книге профессора Мохамеда Н. Рахамана рассмотрены ключевые процессы керамической технологии. Проанализированы особенности технологических процессов синтеза порошков, получения порошковых смесей, компактирования порошковых заготовок, их высушивания и спекания. Даны практические рекомендации по оптимизации режимов ключевых процессов керамической технологии. Приведено подробное обсуждение методов характеристики порошковых материалов, скомпактированных заготовок и спеченных керамик. В конце каждой главы приведены задания для самостоятельного контроля.

Для научных работников и инженеров-технологов, а также студентов старших курсов и аспирантов, специализирующихся в области порошковой металлургии и физического материаловедения.

ISBN 978-5-91326-777-1

УДК 666.3/.7(075.8)

ББК К663.52я73-5

© Национальный исследовательский университет  
Нижегородский государственный университет им.  
Н.И. Лобачевского, 2022

M.N. Rahaman

CERAMIC PROCESSING AND SINTERING

Second Edition



## Оглавление

<b>Предисловие редакторов к русскому изданию</b> .....	12
<b>1. Процессы производства керамических изделий. Вводный обзор</b> .....	13
1.1. Введение .....	13
1.2. Методы получения керамик .....	17
1.2.1. Газофазные реакции .....	17
1.2.2. Методы, использующие жидкие прекурсоры .....	27
1.2.3. Получение керамик из порошков .....	35
1.3. Получение поликристаллической керамики из порошков: обзор .....	37
1.3.1. Синтез и характеристика порошка .....	38
1.3.2. Получение порошковой заготовки .....	40
1.3.3. Спекание .....	41
1.3.4. Микроструктура керамик .....	44
1.4. Пример технологического процесса: получение TiO <sub>2</sub> керамики из порошка .....	48
1.5. Заключительные замечания .....	50
Задачи к главе 1 .....	50
Литература к главе 1 .....	51
<b>2. Синтез порошков</b> .....	55
2.1. Введение .....	55
2.2. Желаемые характеристики порошка .....	55
2.3. Методы синтеза порошка .....	57
2.4. Получение порошка механическими методами .....	58
2.4.1. Измельчение .....	58
2.4.2. Механохимический синтез .....	65
2.5. Синтез порошка химическими методами .....	67
2.5.1. Твердофазные реакции .....	67
2.5.2. Реакции в жидких растворах .....	78
2.5.3. Парофазные реакции .....	105
2.6. Заключительные замечания .....	112
Задачи к главе 2 .....	112
Литература к главе 2 .....	114
<b>3. Характеризация порошков</b> .....	118
3.1. Введение .....	118
3.2. Физические характеристики .....	119
3.2.1. Типы частиц .....	119
3.2.2. Размер частиц и распределение частиц по размерам .....	121
3.2.3. Форма частиц .....	127
3.2.4. Определение размера частиц и их распределения по размерам .....	128
3.2.5. Площадь поверхности .....	135
3.2.6. Пористость частиц .....	138
3.3. Химический состав .....	143
3.3.1. Оптическая спектроскопия: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная .....	145
3.3.2. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия .....	147
3.4. Кристаллическая структура и фазовый состав .....	149
3.5. Характеристика поверхности .....	151
3.5.1. Структура поверхности .....	153
3.5.2. Химия поверхности .....	154
3.6. Заключительные замечания .....	161

Задачи к главе 3 .....	161
Литература к главе 3.....	162
<b>4. Научные основы коллоидных методов производства керамик .....</b>	<b>164</b>
4.1. Введение.....	164
4.2. Типы коллоидных растворов.....	165
4.3. Поверхностные силы притяжения .....	166
4.3.1. Ван-дер-Ваальсовы силы между атомами и молекулами .....	166
4.3.2. Ван-дер-Ваальсовы силы между макроскопическими телами.....	167
4.3.3. Определение постоянной Гамакера .....	170
4.3.4. Влияние промежуточной среды .....	172
4.4. Стабилизация коллоидных суспензий.....	172
4.5. Электростатическая стабилизация.....	173
4.5.1. Появление зарядов на оксидных частицах в воде .....	174
4.5.2. Происхождение двойного электрического слоя .....	178
4.5.3. Изолированный двойной слой.....	179
4.5.4. Поверхностный заряд .....	182
4.5.5. Отталкивание между двумя двойными слоями .....	183
4.5.6. Стабильность электростатически стабилизированных коллоидов.....	185
4.5.7. Кинетика флокуляции .....	187
4.5.8. Электрокинетические явления .....	188
4.6. Стерическая стабилизация.....	191
4.6.1. Адсорбция полимеров из раствора .....	192
4.6.2. Происхождение стерической стабилизации.....	194
4.6.3. Влияние растворителя и температуры.....	195
4.6.4. Стабильность стерически стабилизированных суспензий .....	197
4.6.5. Стабилизация полимерами в растворе без взаимодействия с поверхностью .....	198
4.7. Электростерическая стабилизация .....	200
4.7.1. Диссоциация полиэлектролитов в растворе.....	200
4.7.2. Адсорбция полиэлектролитов из раствора.....	201
4.7.3. Стабильность электростерически стабилизированных суспензий .....	203
4.8. Структура консолидированных коллоидов.....	204
4.9. Реология коллоидных суспензий .....	206
4.9.1. Реологические свойства .....	207
4.9.2. Факторы, влияющие на реологию коллоидных суспензий .....	209
4.10. Заключительные замечания.....	216
Задачи к главе 4 .....	217
Литература к главе 4.....	218
<b>5. Золь-гель метод .....</b>	<b>221</b>
5.1. Введение.....	221
5.2. Типы гелей .....	223
5.2.1. Коллоидные гели.....	223
5.2.2. Полимерные гели .....	224
5.3. Получение гелей гидроксида кремния .....	226
5.3.1. Влияние pH.....	228
5.4. Алкоксиды металлов .....	231
5.4.1. Получение.....	231
5.4.2. Основные свойства .....	234
5.5. Золь-гель технология алкоксидов кремния.....	236
5.5.1. Прекурсоры .....	236
5.5.2. Гидролиз и конденсация .....	237

5.5.3. Рост полимеров .....	240
5.5.4. Гелеобразование.....	246
5.5.5. Старение гелей .....	247
5.5.6. Высушивание гелей .....	248
5.5.7. Уплотнение геля во время спекания .....	264
5.6. Методы получения гелей .....	269
5.6.1. Коллоидные гели.....	269
5.6.2. Полимерные гели .....	272
5.7. Примеры использования золь-гель метода .....	277
5.7.1. Тонкие пленки и покрытия .....	278
5.7.2. Волокна .....	282
5.7.3. Монолиты .....	283
5.7.4. Пористые материалы .....	284
5.8. Заключительные замечания .....	284
Задачи к главе 5 .....	284
Литература к главе 5.....	285
<b>6. Консолидация порошковых материалов .....</b>	<b>288</b>
6.1. Введение .....	288
6.2. Упаковка частиц .....	289
6.2.1. Регулярная упаковка сферических частиц одинакового размера .....	290
6.2.2. Случайная упаковка частиц .....	292
6.3. Добавки и формование порошковых заготовок .....	302
6.3.1. Растворители .....	303
6.3.2. Дисперсанты.....	305
6.3.3. Связующие.....	310
6.3.4. Пластификаторы .....	314
6.3.5. Другие добавки .....	315
6.4. Формование порошковых заготовок.....	315
6.4.1. Сухое и полусухое прессования .....	315
6.4.2. Формование заготовок методами литья .....	326
6.4.3. Пластические методы формования .....	343
6.4.4. Аддитивные методы формования .....	351
6.5. Процесс высушивания.....	355
6.5.1. Высыхание изделий, полученных нанесением слоев суспензии .....	355
6.5.2. Высыхание изделий, полученных из гранулированных порошков .....	357
6.6. Процесс удаления связующего.....	360
6.6.1. Экстракция за счет действия капиллярных сил .....	360
6.6.2. Экстракция растворителем .....	360
6.6.3. Термическое разложение .....	361
6.7. Характеризация микроструктуры заготовки .....	366
6.8. Заключительные замечания .....	367
Задачи к главе 6 .....	367
Литература к главе 6.....	370
<b>7. Спекание керамик. Основные положения .....</b>	<b>373</b>
7.1. Введение .....	373
7.2. Движущие силы спекания.....	375
7.2.1. Кривизна поверхности.....	375
7.2.2. Внешнее приложенное давление.....	375
7.2.3. Химические реакции .....	376
7.3. Дефекты в кристаллических твердых телах.....	377

7.3.1. Точечные дефекты и химия дефектов.....	378
7.3.2. Обозначения Крегера-Винка.....	378
7.3.3. Взаимодействие дефектов.....	379
7.3.4. Концентрация дефектов .....	380
7.3.5. Собственные дефекты .....	381
7.3.6. Посторонние (примесные) дефекты.....	383
7.3.7. Химия дефектов и спекание.....	387
7.4. Диффузия в кристаллических твердых телах .....	387
7.4.1. Законы диффузии Фика.....	387
7.4.2. Атомистические диффузионные процессы .....	390
7.4.3. Механизмы диффузии .....	393
7.4.4. Типы коэффициентов диффузии .....	395
7.5. Химический потенциал.....	396
7.5.1. Определение химического потенциала .....	397
7.5.2. Химический потенциал смеси газов .....	398
7.5.3. Химический потенциал твердых тел и жидкостей.....	399
7.5.4. Химический потенциал атомов и вакансий в кристалле .....	399
7.5.5. Химический потенциал атомов и вакансий под искривленной поверхностью ...	401
7.6. Уравнения диффузионного потока .....	404
7.6.1. Поток атомов .....	404
7.6.2. Поток вакансий .....	405
7.7. Давление пара над изогнутой поверхностью.....	406
7.8. Диффузия в ионных кристаллах: амбиполярная диффузия .....	407
7.9. Заключительные замечания.....	411
Задачи к главе 7 .....	411
Литература к главе 7.....	413

<b>8. Теория твердофазного спекания. Теория спекания по механизму вязкого течения</b> .....	<b>414</b>
8.1. Введение .....	414
8.2. Механизмы спекания .....	415
8.3. Влияние границ зерен .....	417
8.4. Теоретический анализ спекания.....	419
8.5. Законы масштабирования (размерный эффект) .....	420
8.5.1. Вывод законов масштабирования .....	421
8.5.2. Применение законов масштабирования и их ограничения .....	422
8.6. Аналитические модели .....	424
8.6.1. Стадии спекания .....	424
8.6.2. Моделирование процессов спекания .....	427
8.6.3. Модели, описывающие начальную стадию спекания .....	427
8.6.4. Модели, описывающие промежуточную стадию спекания.....	434
8.6.5. Модели, описывающие финальную стадию спекания .....	441
8.6.6. Применение и ограничения аналитических моделей.....	444
8.7. Численное моделирование процесса спекания.....	444
8.7.1. Спекание, контролируемое диффузионными механизмами .....	445
8.7.2. Спекание по механизму вязкого течения .....	446
8.7.3. Обобщение подхода, основанного на численном моделировании .....	447
8.8. Феноменологические уравнения спекания .....	448
8.9. Диаграммы спекания.....	450
8.9.1. Построение диаграмм.....	451
8.9.2. Ограничения диаграмм.....	451
8.10. Спекание под действием внешнего приложенного давления .....	451

8.10.1. Модели горячего прессования .....	452
8.10.2. Механизмы горячего прессования .....	456
8.11. Коэффициент интенсификации напряжений .....	459
8.12. Напряжения, возникающие при спекании .....	461
8.13. Измерения напряжения спекания и коэффициента интенсификации напряжения ...	462
8.13.1. Метод нулевой ползучести .....	462
8.13.2. Спекание под действием одноосной нагрузки.....	463
8.14. Альтернативный вывод уравнений спекания .....	466
8.14.1. Зернограничная диффузия .....	466
8.14.2. Объемная диффузия.....	468
8.14.3. Обобщенное уравнение изотермического спекания .....	469
8.14.4. Обобщенное уравнение изотермической ползучести .....	469
8.15. Заключительные замечания.....	469
Задачи к главе 8 .....	470
Литература к главе 8.....	471
<b>9. Рост зерен. Контроль микроструктуры .....</b>	<b>473</b>
9.1. Введение.....	473
9.2. Особенности процесса роста зерен .....	474
9.2.1. Рост зерен и укрупнение .....	474
9.2.2. Механизм роста зерен .....	474
9.2.3. Движущая сила роста зерен .....	475
9.2.4. Нормальный и аномальный рост зерен.....	475
9.2.5. Важность контроля роста зерен.....	477
9.3. Оствальдовское созревание: теория Лившица-Слезова- Вагнера (ЛСВ).....	478
9.3.1. Теория ЛСВ .....	480
9.3.2. Оствальдовское созревание, контролируемое реакцией на границе раздела фаз	480
9.3.3. Оствальдовское созревание, контролируемое диффузией .....	482
9.3.4. Модификация теории ЛСВ .....	483
9.3.5. Зависящее от времени Оствальдовское созревание .....	484
9.4. Требования к топологии и величине поверхностного натяжения границы раздела....	485
9.5. Нормальный рост зерен в плотных твердых телах .....	487
9.5.1. Модель Бурка и Тарнбалла .....	487
9.5.2. Теории среднего поля.....	489
9.5.3. Топологический анализ роста зерен .....	491
9.5.4. Компьютерное моделирование нормального роста зерен .....	493
9.6. Аномальный рост зерен в плотных твердых телах .....	496
9.6.1. Причины аномального роста зерен .....	497
9.6.2. Контролируемый аномальный рост зерен .....	500
9.7. Механизмы, контролирующие коэффициент подвижности границ.....	502
9.7.1. Влияние мелких частиц второй фазы .....	503
9.7.2. Влияние добавок: твердый раствор.....	508
9.8. Рост зерен и эволюция пор в пористых твердых телах .....	513
9.8.1. Эволюция пор во время спекания .....	515
9.8.2. Термодинамика взаимодействия границ зерен и пор.....	516
9.8.3. Кинетика и механизмы роста зерен в пористых твердых телах .....	519
9.8.4. Кинетика взаимодействия границ зерен и пор.....	525
9.8.5. Кинетика роста зерна.....	526
9.9. Процесс одновременного уплотнения и роста зерен .....	527
9.9.1. Модель Брука .....	528
9.9.2. Модель Яна-Кэннона-Чоудри.....	531
9.10. Принципы изготовления керамик с контролируемой микроструктурой.....	534

9.11. Заключительные замечания .....	537
Задачи к главе 9 .....	537
Литература к главе 9.....	538
<b>10. Жидкофазное спекание.....</b>	<b>542</b>
10.1. Введение .....	542
10.2. Основные особенности жидкофазного спекания .....	543
10.2.1. Ускорение процесса уплотнения.....	543
10.2.2. Движущая сила уплотнения.....	544
10.2.3. Образование жидкой фазы.....	544
10.2.4. Микроструктура .....	545
10.3. Стадии жидкофазного спекания.....	546
10.4. Термодинамические и кинетические факторы .....	548
10.4.1. Смачивание и растекание жидкости .....	548
10.4.2. Двугранный угол.....	551
10.4.3. Влияние растворимости .....	554
10.4.4. Капиллярные силы.....	555
10.4.5. Влияние силы тяжести .....	557
10.5. Пленки на границах зерен.....	558
10.6. Основные механизмы жидкофазного спекания.....	564
10.6.1. Стадия 1: перегруппировка частиц и перераспределение жидкой фазы.....	564
10.6.2. Стадия 2: растворение-осаждение.....	570
10.6.3. Стадия 3: Оствальдовское созревание .....	578
10.7. Горячее прессование в присутствии жидкой фазы .....	583
10.8. Использование фазовых диаграмм при жидкофазном спекании.....	585
10.9. Активированное спекание .....	588
10.10. Стеклование .....	590
10.11. Заключительные замечания .....	594
Задачи к главе 10 .....	594
Литература к главе 10.....	595
<b>11. Специальные разделы спекания .....</b>	<b>598</b>
11.1. Введение .....	598
11.2. Неустойчивость Рэля и эволюция микроструктуры.....	599
11.3. Неоднородности и их влияние на спекание .....	602
11.3.1. Избирательное уплотнение .....	602
11.3.2. Контроль неоднородностей .....	604
11.3.3. Устранение неоднородностей.....	606
11.4. Спекание в стесненных условиях I: твердые включения .....	609
11.4.1. Правило смесей .....	611
11.4.2. Напряжения, возникающие при спекании.....	614
11.4.3. Перколяция и формирование непрерывной сетки включений.....	622
11.4.4. Факторы, оказывающие влияние на спекание керамических композитов .....	626
11.5. Спекание в стесненных условиях II: плотно прилегающие тонкие пленки и многослойные пленки .....	628
11.5.1. Модели, описывающее спекание тонких пленок в стесненных условиях .....	628
11.5.2. Экспериментальные наблюдения спекания тонких пленок .....	631
11.5.3. Рост трещин при спекании пленок в стесненных условиях .....	633
11.5.4. Спекание многослойных пленок в стесненных условиях.....	634
11.6. Тонкие пленки: рост зерен и размерная стабильность .....	636
11.6.1. Рост зерен .....	636
11.6.2. Пространственная и морфологическая стабильность .....	638

11.7. Спекание керамик в присутствии добавок, образующих твердые растворы .....	641
11.7.1. Влияние добавок на кинетические факторы .....	642
11.7.2. Влияние добавок на термодинамические факторы .....	643
11.7.3. Сегрегация добавок .....	644
11.7.4. Влияние MgO на Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	650
11.8. Спекание при протекании химической реакции: реакционное спекание .....	652
11.8.1. Влияние параметров процесса спекания .....	654
11.8.2. Экспериментальное наблюдение реакционного спекания .....	657
11.9. Спекание по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации .....	661
11.9.1. Влияние параметров процесса.....	661
11.9.2. Анализ спекания по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации .....	662
11.9.3. Экспериментальные наблюдения процесса спекания по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации .....	668
11.10. Заключительные замечания .....	669
Задачи к главе 11 .....	670
Литература к главе 11.....	671
<b>12. Методы спекания. Практические аспекты спекания .....</b>	<b>675</b>
12.1. Введение .....	675
12.2. Свободное спекание .....	676
12.2.1. Методы измерения.....	676
12.2.2. Режим нагрева .....	679
12.2.3. Газовая среда .....	693
12.2.4. Получение газовой среды требуемого состава .....	705
12.3. Микроволновое спекание .....	707
12.3.1. Взаимодействие микроволнового излучения с твердым телом .....	708
12.3.2. Метод микроволнового спекания.....	711
12.3.3. Микроволновое спекание керамик.....	713
12.3.4. Плазменное спекание .....	715
12.4. Спекание под давлением.....	717
12.4.1. Горячее прессование.....	718
12.4.2. Ковка .....	723
12.4.3. Горячее изостатическое прессование .....	724
12.5. Заключительные замечания.....	728
Задачи к главе 12 .....	729
Литература к главе 12.....	730
<b>Приложения .....</b>	<b>733</b>

## ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРОВ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга М.Н. Рахамана «Технология получения керамик. Синтез. Консолидация. Спекание» представляет собой уникальный труд, охватывающий все аспекты производства керамических материалов. В ней рассмотрены процессы синтеза керамических порошков, и их характеристики, коллоидные и золь-гель методы получения порошков и готовых продуктов, проанализированы проблемы консолидации порошковых материалов, дано подробное описание физических процессов, контролирующих спекание, а также приведен детальный анализ технологий спекания.

Мохамед Н. Рахаман – известный ученый в области исследования керамических материалов, выпускник Кембриджа, профессор кафедры материаловедения университета Миссури, член американского керамического общества, автор более чем 300 научных статей и 6 монографий.

Книга написана простым языком, что позволяет рекомендовать ее в качестве базового учебника по курсу Технологии керамик для студентов старших курсов, и в то же время содержит много конкретных и весьма полезных рекомендаций по управлению процессами синтеза, консолидации и спекания, которые будут интересны и практикам, занятым оптимизацией технологических режимов получения керамических материалов.

Перевод столь многоплановой книги оказался сложной задачей, потребовавшей привлечения компетенций физиков, химиков и технологов. Над переводом трудился большой коллектив Научно-исследовательского физико-технического института ННГУ и Химического факультета ННГУ. Первая и шестая главы были переведены Болдиным М.С. Вторая глава была переведена Беляевым А.В. Третья глава и Приложения – Потаниной Е.А. Над переводом четвертой и пятой глав работали Пермин Д.А. и Новикова А.В. Седьмой главы – Терентьев А.В. и Потанина Е.А. Восьмой, девятой, десятой и одиннадцатой глав – Ланцев Е.А. и Болдин М.С. Над переводом двенадцатой главы работали Каразанов К.О., Потанина Е.А., Болдин М.С. Оформление рисунков выполняли Щербак Г.В., Болдин М.С., Каразанов К.О., Семенычева А.В. Мы выражаем им свою глубокую благодарность.

Особую признательность хотелось бы выразить Семенычевой А.В. и Потаниной Е.А., оказавшим помощь в редактировании на финальном этапе подготовки книги.

# 1. ПРОЦЕССЫ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ. ВВОДНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. ВВЕДЕНИЕ

Тема керамик охватывает широкий спектр материалов. В последнее время предпринимались попытки разделить ее на две части: *традиционную керамику* и *передовую керамику*<sup>1</sup>. Однако термин *передовая керамика* не получил всеобщего признания, по этой причине в книге будут встречаться и другие термины, такие как техническая, специальная, тонкая и инженерная керамика. Термин *традиционная керамика* тесно связан с теми материалами, которые использовались со времен древнейших цивилизаций. Это глиняная посуда, конструкционные изделия из глины и огнеупоры на ее основе, сюда также могут быть отнесены цементы, бетоны и стекла. Несмотря на то, что традиционная керамика по-прежнему составляет основную часть керамической промышленности, в последние годы существенный интерес направлен на *техническую керамику*, которая, за небольшими исключениями, разрабатывалась на протяжении последних 50 лет. К технической керамике относится керамика для электрических, магнитных, электронных и оптических приложений (иногда такую керамику называют *функциональной керамикой*), а также керамика для конструктивных применений, эксплуатируемая как при температуре окружающей среды, так и при повышенных температурах (такую керамику называют *конструкционной керамикой*). Несмотря на то, что в этой книге иногда упоминается разница между традиционной и технической керамикой, преувеличивать эти различия не стоит. Постоянное взаимодействие между традиционными и передовыми областями керамической промышленности может привести к большим успехам.

С точки зрения химии керамика, за исключением углерода, представляет собой неметаллические неорганические соединения. В качестве примеров можно рассмотреть силикаты, такие как каолинит ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) и муллит ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ); простые оксиды, такие как оксид алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ); сложные оксиды, отличные от силикатов, такие как титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) и сверхпроводящий материал ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , где  $0 \leq \delta \leq 1$ ). К керамике также относятся материалы, не являющиеся оксидами, например, карбиды, такие как карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) и карбид бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ); нитриды, такие как нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) и нитрид бора ( $\text{BN}$ ); бориды, такие как диборид титана ( $\text{TiB}_2$ ); силициды, такие как дисилицид молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ); галогениды, такие как фторид лития ( $\text{LiF}$ ). А также соединения на основе нитрид-оксидных или оксинитридных систем (в частности  $\beta'$ -сиалоны с общей формулой  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{N}_{8-z}\text{O}_z$ , где  $0 < z < \sim 4$ ).

С точки зрения структуры все материалы являются либо *кристаллическими*, либо *аморфными* (также называемые *стеклами*). Выращивание монокристаллов большого размера связано с серьезными технологическими сложностями и, как следствие, дорогостоящим процессом. Таким образом, чаще всего кристаллическая керамика (и металлы) на самом деле представляют собой *поликристаллический* материал – они состоят из большого количества мелких кристаллов (зерен), отделенных друг от друга границами.

Говоря о структуре как керамик, так и металлов, мы подразумеваем наличие двух структурных уровней, каждый из которых оказывает огромное влияние на свойства

<sup>1</sup> В иностранной литературе используется термин advanced ceramics (прим.ред.)

материала. Первый структурный уровень соответствует *атомному уровню*, к нему относятся *тип связи и кристаллическая структура* (для кристаллической керамики) или *аморфная структура* (если она является стеклообразной). Вторым структурным уровнем имеет более крупный масштаб и называется *микроструктурой*, к ней относятся количество и распределение структурных элементов или фаз в керамике (например, зерен, частиц аморфной фазы и пор).

Иногда следует различать свойства, характерные для материала (*структурно-нечувствительные*<sup>2</sup>) и свойства, которые зависят от микроструктуры (*структурно-чувствительные*). *Структурно-нечувствительные* свойства определяются структурой на атомном уровне и не подвержены значительным изменениям при изменении микроструктуры. К таким свойствам относятся температура плавления, модуль упругости, коэффициент теплового расширения и то, является ли материал хрупким, проявляет ли он магнитные, сегнетоэлектрические или полупроводниковые свойства. Следует отметить, что многие свойства, важные с точки зрения инженерных применений материалов, существенно зависят от микроструктуры (например, механическая прочность, диэлектрическая проницаемость и электропроводность).

Как правило, керамики имеют высокие температуры плавления и, следовательно, являются жаропрочными. Кроме того, они обычно имеют высокую твердость, являются хрупкими и химически инертными. Химическая инертность обычно воспринимается как само собой разумеющееся, например, для керамической и стеклянной посуды, а также для кирпича, раствора и стекла – материалов из которых строят дома. Однако при эксплуатации в условиях воздействия высоких температур, например в химической и металлургической промышленности, керамика подвергается серьезным испытаниям и не всегда остается химически инертной. Электрические, магнитные и диэлектрические свойства керамики имеют широкий диапазон. Например, в случае электрических свойств, одни керамики могут использоваться в качестве изоляторов, а другие в качестве проводников.

Керамики имеют большое количество различных применений. Можно считать, что для какого-то конкретного применения определяющее значение имеет только одно свойство керамики, но на самом деле необходимо учитывать и остальные свойства. В связи с чем интерес обычно представляет некая комбинация свойств. Для традиционной керамики и стекол наиболее распространенными областями применения являются конструкционные строительные материалы (например, кирпич и кровельная черепица), огнеупоры для футеровки печей, столовая посуда и сантехника, электрическая изоляция (например, электрический фарфор и стеатит), стеклянная тара и стекло для зданий и транспортных средств. Области применения технической керамики разнообразны, и ожидается, что они будут продолжать расширяться. Таблица 1.1 иллюстрирует некоторые области применения технической керамики [1].

На рисунке 1.1. показана взаимосвязь между химическим составом, атомной структурой, способом изготовления, микроструктурой и свойствами поликристаллической керамики. При выборе материалов для некоторого конкретного применения необходимо учитывать их структурно-нечувствительные свойства. Например, явление сегнетоэлектричества возникает в кристаллической структуре перовскита, хорошим примером которой является  $\text{BaTiO}_3$ . Поэтому для производства сегнетоэлектрического материала может быть выбран  $\text{BaTiO}_3$ . Роль способа изготовления заключается в получении микроструктуры с желаемыми инженерными свойствами. Например, диэлектрическая проницаемость  $\text{BaTiO}_3$  будет существенно зависеть от микроструктуры (размера зерен, пористости и наличия каких-либо вторичных фаз).

Обычно способ изготовления материала можно разделить на несколько отдельных этапов, количество которых зависит от сложности выбранного способа. Общепринятой

---

<sup>2</sup> В иностранной литературе используется термин *intrinsic properties* (прим.ред.)

терминологии для обозначения таких дискретных этапов не существует, далее в книге будет использован термин *технологические этапы производства*<sup>3</sup>. Таким образом процесс изготовления керамического изделия включает несколько технологических этапов производства. В следующем разделе в общих чертах будут рассмотрены некоторые из наиболее часто используемых способов изготовления керамик.

Таблица 1.1

**Области применения технической керамики [1]**

<b>Область применения</b>	<b>Материал</b>	<b>Назначение</b>
Электричество	Изоляционные материалы (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, MgO)	Подложки интегральных схем, корпуса, подложки проводки, подложки резисторов, подложки соединений.
	Сегнетоэлектрические материалы (BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub> )	Конденсаторы.
	Пьезоэлектрические материалы (PbTiO <sub>3</sub> – PbZrO <sub>3</sub> )	Вибраторы, осцилляторы, фильтры и т.д. Преобразователи, элементы в ультразвуковых увлажнителях воздуха, пьезоэлектрические разжигатели и др.
	Полупроводниковые материалы (BaTiO <sub>3</sub> , SiC, ZnO – Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> и другие оксиды переходных металлов)	NTC-термисторы: датчики температуры, температурная компенсация и др. PTC-термисторы: нагревательные элементы, переключатели, температурная компенсация и др. СТР-термисторы: термочувствительные элементы. Толстопленочные датчики: инфракрасный датчик. Варисторы: шумоподавители, поглотители импульсного тока, грозовые разрядники, и т.п. CdS керамика: солнечные батареи. SiC керамика: нагреватели электропечей, миниатюрные обогреватели и др.
	Ионопроводящие материалы (β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> )	Твердые электролиты для натриевых батарей. ZrO <sub>2</sub> керамика: датчики кислорода, рН-метры, топливные элементы.
Магнетизм	Магнитно-мягкие ферриты	Магнитные записывающие головки, датчики температуры и т.д.
	Магнитно-твердые ферриты	Ферритовые магниты, фракционные электродвигатели и т.д.
Оптика	Полупрозрачный оксид алюминия	Натриевые газоразрядные лампы высокого давления.
	Полупрозрачная магний-алюминиевая шпинель, муллит и т.д.	Люминесцентные лампы, лампы для специальных применений, инфракрасные стекла.

<sup>3</sup> В иностранной литературе используется термин processing steps (прим.ред.)

Область применения	Материал	Назначение
Оптика	Полупрозрачная $Y_2O_3$ - $ThO_2$ керамика	Лазерные материалы.
	Легированный лантаном титанат циркония свинца	Элементы световой памяти, видеодисплеи и системы хранения информации, элементы модуляторов света, световые заслонки, световые клапаны.
Химия	Детекторы газа ( $ZnO$ , $Fe_2O_3$ , $SnO_2$ )	Датчики утечки газа, детекторы углеводородов, фторуглеродов и др.
	Детекторы влаги ( $MgCr_2O_4$ - $TiO_2$ )	Элементы системы контроля приготовления пищи в микроволновой печи и т.д.
	Носители (подложки) катализаторов	Подложки катализаторов для контроля выхода активного вещества.
	Органические катализаторы	Носители ферментов, цеолиты.
	Электроды (титанаты, сульфиды, бориды)	Электроды для электролитического производства алюминия, элементы, используемые в фотохимическом производстве и производстве хлора.
Теплотехника	$ZrO_2$ , $TiO_2$	Инфракрасные излучатели
Механика	Режущие пластины ( $Al_2O_3$ , $TiC$ , $TiN$ и т.д.)	Керамические металлообрабатывающие инструменты, металлокерамический инструмент, алмазный инструмент, нитридный инструмент.
	Износостойкие материалы ( $Al_2O_3$ , $ZrO_2$ )	Торцевые уплотнители, футеровка, подшипники, нитенаправители, датчики давления
	Термостойкие материалы ( $SiC$ , $Al_2O_3$ , $Si_3N_4$ , и др.)	Керамические двигатели, турбинные лопатки, теплообменники, сопла сварочных горелок, тигли высокочастотных индукционных печей
Биология	Оксид алюминия, гидроксиапатит, биостекла	Зубные, костные и суставные имплантаты
Атомная промышленность	$UO_2$ , $UO_2$ - $PuO_2$ ,	Ядерное топливо
	$C$ , $SiC$ , $B_4C$	Облицовочные материалы
	$SiC$ , $Al_2O_3$ , $C$ , $B_4C$	Материалы защитных экранов

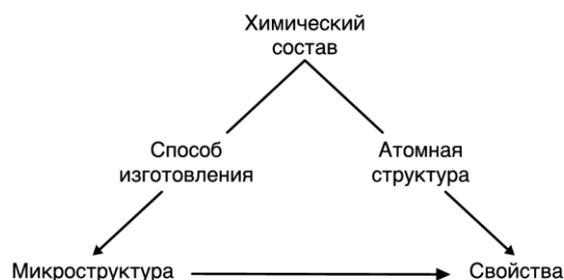


Рисунок 1.1. Взаимосвязь параметров в керамическом производстве

## 1.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК

Керамика может быть получена различными способами, некоторые из которых берут свое начало с древнейших времен. Целью изготовления керамики обычно является получение из подходящих исходных материалов конечного изделия желаемой формы (пленка, волокно или монолит<sup>4</sup>), и обладающего желаемой микроструктурой. Для начального рассмотрения разделим основные методы получения на три группы в зависимости от того, включают ли исходные материалы газовую, жидкую или твердую фазу (таблица 1.2). В последующих разделах будут вкратце рассмотрены основные особенности технологических этапов производства, для определения основных преимуществ и недостатков с точки зрения технологической простоты реализации каждого метода.

Таблица 1.2

Основные методы получения керамик

Исходные материалы	Метод	Конечный продукт
Газы	Химическое осаждение из газовой фазы	Пленки, монолиты
Газ – жидкость	Направленное окисление металлов	Монолиты
Газ – твердое тело	Реакционное связывание	Монолиты
Жидкость – твердое тело	Реакционное связывание	Монолиты
Жидкости	Золь-гель	Пленки, волокна
	Пиролиз полимеров	Пленки, волокна
Твердые тела (порошки)	Литье из расплава	Монолиты
	Спекание порошков	Монолиты, пленки

### 1.2.1. Газофазные реакции

Безусловно, наиболее важными методами получения керамик являются методы осаждения из газовой фазы, при которых желаемый материал образуется вследствие протекания химической реакции между газами. Взаимодействие между жидкостью и газом, как правило, является процессом, сложно реализуемым на практике. Тем не менее, недавно был разработан элегантный метод позволяющий реализовать такое взаимодействие. Такой метод называется *направленным окислением металла*. Реакция между газом и твердым телом, обычно называемая *реакционным связыванием* (или реакционным формированием), ранее использовалась в основном для производства нитрида кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), однако в настоящее время применяется для производства оксидной керамики. Реакционное связывание посредством протекания реакции взаимодействия между твердым телом и жидкостью является важным способом изготовления карбида кремния ( $\text{SiC}$ ).

#### 1.2.1.1. Химическое осаждение из газовой фазы

*Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ)*<sup>5</sup> представляет собой процесс, при котором химически активные молекулы газа переносятся к поверхности, на которой они вступают в химическую реакцию и образуют твердую пленку. Это устоявшийся метод, который может быть использован для осаждения всех типов материалов для различных применений, включая и металлы, и керамики (в т.ч. полупроводники). Метод позволяет

<sup>4</sup> Под монолитом в данном случае следует понимать объемное керамическое изделие (прим.ред.)

<sup>5</sup> В иностранной литературе используется термин chemical vapor deposition (CVD) (прим.ред.)

наносить покрытия на большие площади, а технологический процесс поддается масштабированию и внедрению в массовое производство. Толстые пленки или даже монокристаллические тела могут быть получены за счет увеличения продолжительности процесса осаждения. В таблице 1.3 приведены некоторые важные реакции, используемые при изготовлении керамики, а также температурный диапазон реакций и области применения изготовленных изделий.

Существует несколько фундаментальных работ, посвященных методу ХОГФ и связанным с ним процессам, охватывающих фундаментальную физику и химию, используемое оборудование, области применения и описание химических реакций для большинства используемых материалов [2]; фундаментальные аспекты термодинамики, кинетики и явлений массопереноса [3, 4]; описание технологии нанесения тонких пленок [5]; описание применений метода для микроэлектроники [6, 7]; и общие рекомендации по осаждению  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$  и других материалов [8].

Оборудование, используемое для ХОГФ, зависит от реализуемой реакции, температуры реакции и конфигурации подложек, на которые наносятся покрытия. На рисунке 1.2 показаны примеры реакторов для осаждения пленок на такие подложки, как кремниевые пластины [9]. Общей задачей при создании любого изделия этим методом является обеспечение равномерного воздействия реагирующих газов на подложку. Метод ХОГФ имеет ряд технологических параметров, управление которыми позволяет получать покрытие с желаемыми свойствами. К этим параметрам относят скорость потока газов-реагентов, природу и скорость потока газов-носителей, давление в реакционном сосуде и температуру подложки.

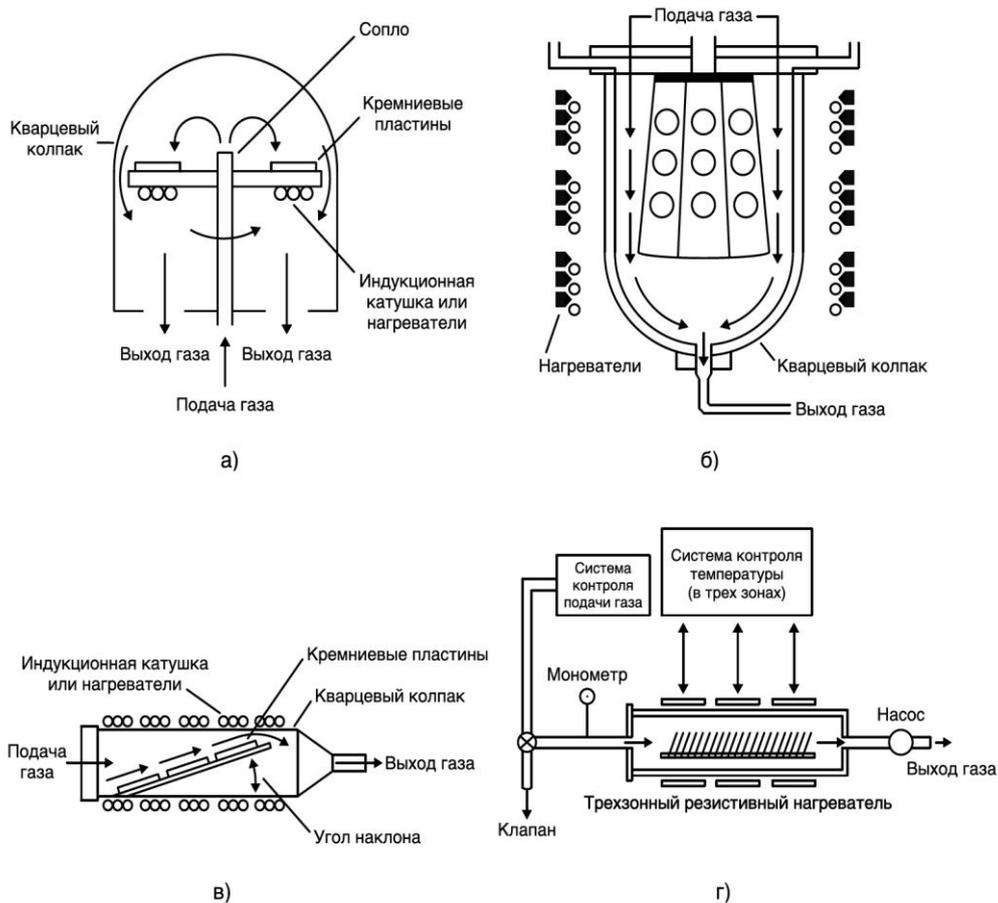


Рисунок 1.2. Схематическое изображение реакторов, наиболее часто используемых для химического осаждения из газовой фазы: (а) реактор «блин»; (б) реактор «бочка»; (в) горизонтальный реактор; (г) реактор низкого давления [9]

Конструкция реакторов для ХОГФ требует обеспечения нагрева подложки, поскольку пленки предпочтительно получают в результате эндотермических реакций. Температура подложки влияет на скорость осаждения и является основным фактором, контролирующим структуру получаемого покрытия. Как правило, высокие температуры приводят к росту на поверхности подложки крупных монокристаллов, а низкие температуры приводят к образованию аморфных материалов. Между этими двумя крайностями образуются покрытия, представляющее собой поликристаллический материал. Давление в реакционном сосуде влияет на концентрацию реагирующих газов, диффузию реагентов к подложке и диффузию продуктов реакции от ее поверхности. Высокие значения скорости диффузии при более низком давлении приводят к образованию пленок с повышенной однородностью, поэтому большинство реакторов ХОГФ работают в диапазоне давлений 1–15 кПа.

Газы-реагенты, также называемые *молекулами-прекурсорами*, выбираются исходя из предполагаемой реакции образования пленки конкретного материала. Для эффективного переноса газовой фазы к поверхности роста покрытия необходимы следующие свойства прекурсоров: термическая стабильность при температуре его испарения и достаточное давление пара (не менее ~ 125 Па) при разумной температуре (~ 300 °С). Кроме того, газы должны иметь высокую чистоту и не должны подвергаться паразитическим или побочным реакциям, приводящим к загрязнению или разрушению пленки [10]. Примеры различных классов молекул-прекурсоров (гидридов, галогенидов, карбониллов, углеводородов и металлоорганических соединений) и типов химической реакции (пиролиз, окисление/гидролиз, восстановление, карбидизация/нитридизация и диспропорционирование) приведены в таблице 1.3.

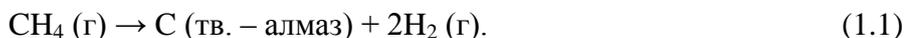
Таблица 1.3

**Реакции, используемые при изготовлении керамик методом ХОГФ**

Реакция	Температура, °С	Применение
$2C_xH_y \rightarrow 2xC + yH_2$	900 – 2400	Пиролитический углерод и графит
$CH_3Cl_3Si \rightarrow SiC + 3HCl$	1000 – 1300	Композиты
$W(CO)_6 \rightarrow WC + CO_2 + 4CO$	400 – 800	Покрытия
$TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$	900 – 1200	Пленки для электронных устройств
$SiCl_4 + 2CO_2 + 2H_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl + 2CO$	800 – 1000	Пленки для электронных устройств, оптические волокна
$SiCl_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HCl$	500 – 1000	Пленки для электронных устройств, оптические волокна
$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si + 4HCl$	500 – 800	Пленки для электронных устройств
$TiCl_4 + 2BH_3 \rightarrow TiB_2 + 4HCl + H_2$	1000 – 1300	Монолиты, композиты
$SiH_4 + CH_4 \rightarrow SiC + 4H_2$	1000 – 1400	Защитные покрытия
$3SiH_4 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 12H_2$	800 – 1500	Пленки для полупроводниковых приборов
$3HSiCl_3 + 4NH_3 \rightarrow Si_3N_4 + 9HCl + 3H_2$	800 – 1100	Композиты
$BCl_3 + NH_3 \rightarrow BN + 3HCl$	700 – 1100	Монолиты

Технология ХОГФ в последнее время вызывает большой интерес из-за возможности получения с ее помощью алмазных пленок или алмазных защитных покрытий [11]. Алмаз

обладает рядом уникальных свойств, однако производство синтетического алмаза всегда сопряжено с использованием высоких давлений и высоких температур. Однако, метод ХОГФ, а именно плазменно-химическое осаждение из газовой фазы, позволяет получать алмазные пленки при относительно низких температурах и низких давлениях (рисунок 1.3). Процессы химического осаждения алмазов сложны и в настоящее время изучены не в полной мере. Основной реакцией является пиролиз углеродсодержащего прекурсора, такого как метан:



Типичная схема процесса плазменно-химического осаждения из газовой фазы состоит из пропускания через плазму или нагревательные элементы (при  $\sim 2000$  °С) смеси газов, содержащей газ-реагент и газ-носитель (более 95%  $\text{H}_2$ ) при давлении ниже атмосферного. Проходя через нагревательные элементы газ активируется, и на подложке, имеющей температуру 800–1000 °С, формируется осадок (в виде тонкой пленки или более толстого покрытия).

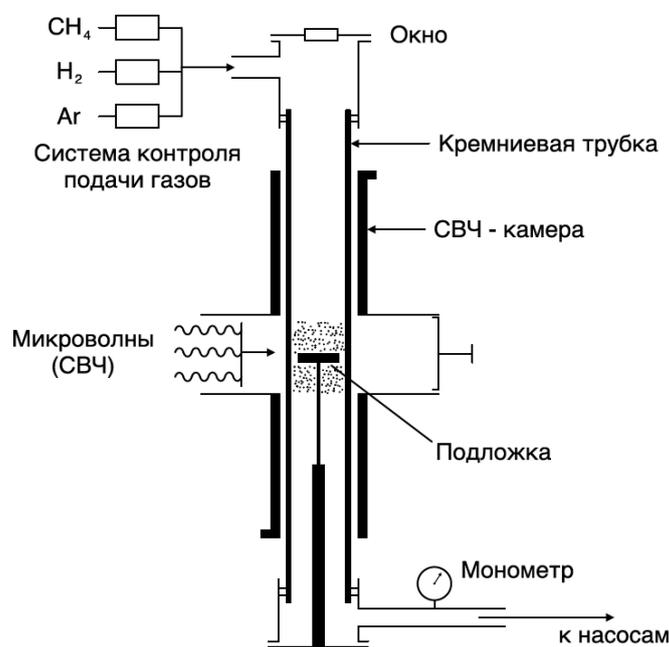


Рисунок 1.3. Схематическое изображение установки для роста алмазов по механизму плазменно-химическое осаждение из газовой фазы, инициированного микроволновым излучением [11]

Технология ХОГФ также вызывает значительный интерес с точки зрения возможности изготовления керамических композитов [12]. Метод *химической инфильтрации (пропитки) из газовой фазы*<sup>6</sup> имеет значительный потенциал для получения керамик, армированных волокнами. Волокнам предварительно придают форму и размеры готового изделия, после чего помещают в среду газа-реагента и выдерживают при желаемой температуре, в результате чего области между волокнами заполняются осаждаемым материалом. Значительные усилия были приложены для получения композитов с матрицей SiC, армированных волокнами SiC или C. Для осаждения матрицы SiC обычно используют метилтрихлорсилан,  $\text{CH}_3\text{Cl}_3\text{Si}$ , при температурах  $\sim 1200$  °С и давлениях  $\sim 3$  кПа. Процесс осаждения идет медленно, и серьезной проблемой является то, что реакция главным образом протекает вблизи поверхности заготовки. Это

<sup>6</sup> В иностранной литературе используется термин Chemical vapor infiltration (CVI) (прим. ред.)

приводит к появлению в изделии градиента плотности и изолированию внутренней части заготовки от внешней среды. Для преодоления подобных трудностей используется способ, при котором организуется принудительный поток газа-реагента через заготовку, а также обеспечивается градиент давления и температуры (рисунок 1.4). Такой способ позволяет получить матрицы с достаточно высокой плотностью (пористость ~ 10%). Метод химической инфильтрации из газовой фазы имеет существенное преимущество перед традиционными способами спекания порошков, которые обычно требуют более высоких температур и высоких давлений. Это преимущество заключается в том, что при инфильтрации деградация механических свойств и химическое разложение компонент не существенны. В частности, этим способом были получены композиты, содержащие до 45 об.% волокон и имеющие открытую пористость ~ 10%. Значение коэффициента трещиностойкости армированного композита составляет ~ 30 МПа·м<sup>1/2</sup> и остается постоянным до температур порядка 1400 °С, что значительно превосходит значение коэффициента трещиностойкости неармированной керамики на основе SiC ~ 3 МПа·м<sup>1/2</sup> [13].

Как видно из таблицы 1.3, температуры реакций для изготовления большей части из перечисленных тугоплавких керамических материалов методом ХОГФ довольно низки. Следовательно, методы на основе ХОГФ имеют явное преимущество в виде низких температур изготовления керамик и композитов из высокотемпературных материалов, изготовление которых другими методами затруднено или требует очень высоких рабочих температур. Низкие температуры реакции также увеличивают диапазон материалов, на которые можно наносить покрытия методом ХОГФ, это особенно актуально при нанесении тугоплавких покрытий. Основным недостатком метода ХОГФ является очень низкая скорость осаждения, обычно лежащая в диапазоне 1 – 100 мкм/ч. По этой причине изготовление монолитных изделий методом ХОГФ может быть довольно трудоемким и дорогостоящим. Другая проблема, с которой обычно сталкиваются при изготовлении монолитных изделий методом ХОГФ – это образование микроструктуры, состоящей из довольно крупных зерен, имеющих вид колонн. Такой вид зерен приводит к довольно низкой межзеренной прочности. Описанные недостатки ограничивают использование методов ХОГФ главным образом для изготовления тонких пленок и покрытий.

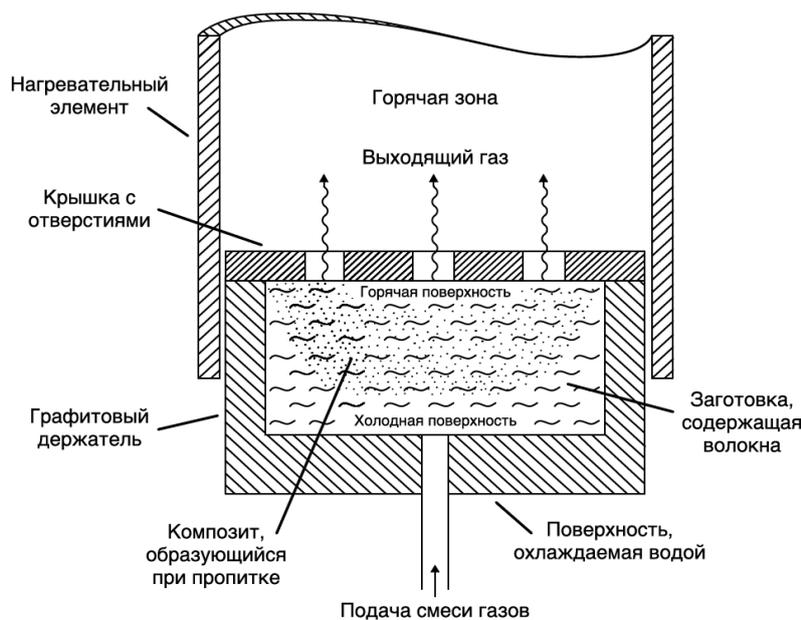


Рисунок 1.4. Принципиальная схема процесса химической инфильтрации из газовой фазы с использованием принудительного потока газа [12]

### 1.2.1.2. Направленное окисление металла

Способы изготовления керамик, включающие реакции между газом и жидкостью, обычно являются непрактичными, поскольку продукт такой реакции образует на поверхности жидкости твердое защитное покрытие, тем самым разделяя реагенты и останавливая реакцию. Однако, компанией Lanxide Corporation был разработан новый метод, использующий направленное окисление расплавленного металла газом. Метод был разработан для производства пористых и плотных материалов, а также композитов [14-19]. На рисунке 1.5 схематически показан процесс реакции. На рисунке 1.5а расплавленный металл (например, алюминиевый сплав) окисляется газом (например, воздухом). Если температура процесса будет лежать в диапазоне 900–1350 °С и алюминиевый сплав будет содержать несколько процентов Mg и элементов 14-ой группы (IVA) (например, Si, Ge, Sn или Pb), то оксидное покрытие потеряет свои защитные свойства. Покрытие будет иметь небольшие поры, через которые расплавленный металл будет вытягиваться капиллярными силами к верхней поверхности пленки и будет продолжать окисляться.

До тех пор, пока расплавленный металл и окисляющий его газ имеются в количестве, необходимом для поддержания реакции, и пока поддерживается необходимая температура, продукт реакции будет продолжать расти со скоростью несколько сантиметров в день, пока не достигнет желаемой толщины. Материал, полученный таким методом, будет состоять из двух фаз: продукта окисления (например,  $Al_2O_3$ ), который будет являться непрерывным и взаимосвязанным, и непрореагировавшего металла (сплава Al). Количество непрореагировавшего металла (обычно 5–30 об.%) зависит от исходных материалов и параметров процесса (например, температуры).

При производстве композитов материалу наполнителя (частицам порошка, пластинкам или волокнам) придают форму и размер, соответствующие геометрии конечного продукта. Затем наполнитель и металлический сплав нагревают до температуры, при которой процесс окисления происходит от поверхности металла к наполнителю (рисунке 1.5б). При этом продукт окисления становится матрицей композита. Микрофотография заготовки из волокон SiC, заполненной матрицей  $Al_2O_3/Al$  путем направленного окисления расплавленного алюминия, представлена на рисунке 1.6.

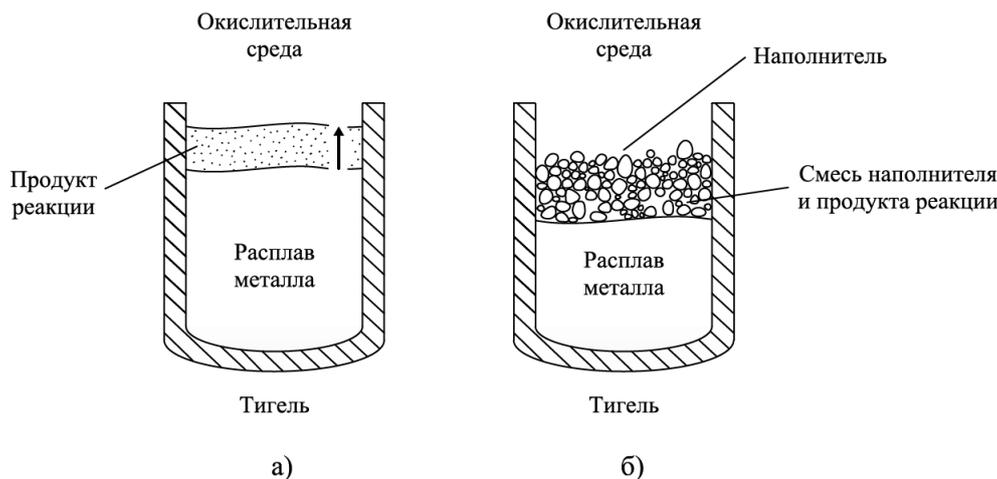


Рисунок 1.5. Принципиальная схема образования матрицы из оксида и непрореагировавшего металла путем (а) направленного окисления расплавленного металла и (б) направленного окисления расплавленного металла в присутствии наполнителя [15]

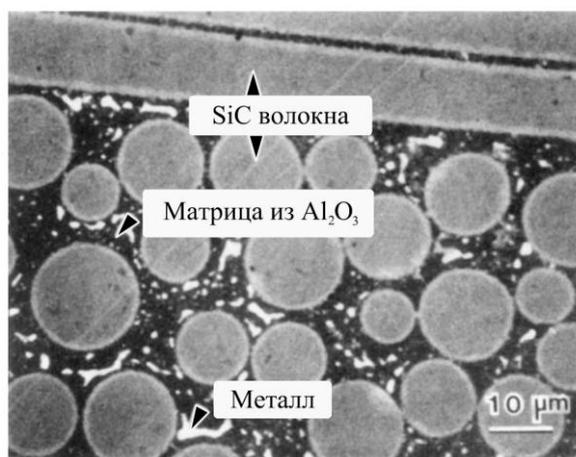


Рисунок 1.6. Оптическая микрофотография матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ , армированной волокнами SiC, полученной направленным окислением металла [15]

Термин *направленное окисление металла* подразумевает все реакции, в которых металл либо отдает, либо делится своими электронами. Этот метод был использован для получения композитов не только с матрицей на основе оксидов, но и с нитридами, боридами, карбидами и титанатами. Композиционные системы, полученные этим способом, включают матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ ,  $\text{AlN}/\text{Al}$ ,  $\text{ZrN}/\text{Zr}$ ,  $\text{TiN}/\text{Ti}$  и Zr и наполнители из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC,  $\text{BaTiO}_3$ , AlN,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2$ , ZrN,  $\text{ZrB}_2$  и TiN. Несомненным преимуществом этого метода является то, что рост матрицы в заготовке сопровождается незначительным изменением ее размеров или его полным отсутствием. Это позволяет избежать проблем, связанных с усадкой в процессе уплотнения, характерных для других способов изготовления (например, спекания порошков). Кроме того, при хорошем контроле размеров заготовки метод может быть использован для создания изделий большого размера.

### 1.2.1.3. Реакционное связывание

Термин *реакционное связывание* (или реакционное формирование) обычно используется для описания способов изготовления керамик, при которых пористая порошковая заготовка вступает в реакцию с газом (или жидкостью) с образованием требуемого химического соединения и прочной связи между зернами образованной керамики. Для такого процесса характерно либо полное отсутствие усадки исходной заготовки, либо небольшая усадка. В связи с этим конечное изделие может быть получено в соответствии с довольно строгими допусками на размер. Реакционное связывание широко используется как один из основных способов изготовления керамик  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и SiC [20, 21].

#### *Нитрид кремния*

Нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) является широко известной керамической системой, получаемой с применением метода реакционного связывания при протекании реакции между твердой и газовой фазой. Подробный обзор, посвященный образованию и свойствам реакционно-связанного нитрида кремния<sup>7</sup> написан Моулсоном [22]. Для получения реакционно-связанного нитрида кремния исходный порошок кремния подвергается формованию одним из множества способов (например, прессованием в

<sup>7</sup> В иностранной литературе используется термин Reaction bonded silicon nitride (RBSN) (прим.ред.)

матрице, изостатическим прессованием, шликерным литьем<sup>8</sup> и литьем под давлением). Полученную заготовку нагревают в аргоне до ~ 1200 °С для придания ей механической прочности. После этого заготовка может быть механически обработана до необходимой формы и размеров изготавливаемого изделия. Далее заготовку нагревают, обычно в газе N<sub>2</sub> при атмосферном давлении и при температурах, лежащих в диапазоне 1250–1400 °С, при которых происходит реакция связывания с образованием нитрида кремния. Хотя механизм образования нитрида кремния довольно сложен, общую реакцию можно записать в виде:



Плотность Si и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 2,33 г/см<sup>3</sup> и 3,18 г/см<sup>3</sup>, соответственно. Таким образом, при образовании Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> должно наблюдаться объемное расширение каждой частицы кремния на 22%. Однако, при азотировании происходит лишь небольшое изменение размеров всей заготовки. Это означает, что увеличение размеров частиц кремния при азотировании направлено в сторону имеющихся в заготовке пор [22]. По мере уменьшения размеров и количества пор связывающие их каналы перекрываются<sup>9</sup>, и реакция образования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фактически останавливается. В заготовках с относительно высокой плотностью закрытие пор может произойти до окончания протекания реакции образования Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Реакционно-связанный нитрид кремния имеет пористость 15–20% и некоторое количество остаточного непрореагировавшего кремния. В составе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> содержится 60–90 мас.% α-фазы Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а оставшаяся часть представляет собой β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. На кинетику реакции и микроструктуру полученной керамики влияет несколько факторов: размер частиц Si, состав и давление азотирующего газа, температура реакции, наличие примесей в исходном порошке Si. Из-за высокой пористости реакционно-связанный нитрид кремния уступает по прочности плотному Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученному другими методами, например, горячим прессованием. *Однако изделия из реакционно-связанного нитрида кремния могут быть достаточно легко изготовлены с высокой геометрической точностью без использования дорогостоящей механической обработки керамики после спекания.*

### Оксиды

Процесс получения реакционно-связанного оксида алюминия, разработанный Клауссеном и его коллегами [23-27] представляет собой способ реакционного связывания, при котором происходят реакции как между фазами газ – твердое тело, так и между фазами газ – жидкость. Процесс основан на окислении порошковых смесей, содержащих значительное количество металлического алюминия (30–65 об.%). Порошковая смесь состоящая из Al (с размером частиц ~ 20 мкм), α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~ 0,5–1,0 мкм) и ZrO<sub>2</sub> (~ 0,5 мкм) интенсивно измельчается в шаровой мельнице (аттриторе), высушивается и компактируется в заготовку (пористость заготовки ~ 30 – 40%). При термообработке в окислительной атмосфере (обычно на воздухе) при температурах ниже ~ 900 °С алюминий окисляется с образованием частиц γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанометрового размера. При повышении температуры до ~ 1100 °С эти частицы претерпевают фазовое превращение с образованием α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение объема, связанное с окислением частицы Al до α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, составляющее 28 об.%, частично компенсирует усадку, вызванную спеканием. Таким образом, при реакционном связывании изделие из оксида алюминия может быть получено с меньшей усадкой, чем при традиционном спекании. На рисунке 1.7 представлена микрофотография реакционно-связанной керамики Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>,

<sup>8</sup> В иностранной литературе используется термин slip casting (прим.ред.)

<sup>9</sup> Переход от открытой пористости к закрытой (прим.ред.)

полученной из исходной смеси следующего состава: 45 об.% Al, 35 об.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 20 об.% ZrO<sub>2</sub>. Результат использования метода реакционного связывания оксида алюминия во многом определяется параметрами исходных порошков (размером частиц и объемной долей Al), параметрами перемешивания, начальной плотностью порошковой заготовки и режимами нагрева. Известно, что введение частиц ZrO<sub>2</sub> способствует формированию в получаемом изделии мелкозернистой структуры. Кроме оксида алюминия, описанный выше метод были использован для изготовления керамик на основе муллита [28], а также композиционных керамик [29].

Для производства керамик, содержащих в своем составе щелочноземельные элементы, может быть использован способ, при котором химическая реакция протекает между фазами газ-твердое тело. Такая реакция основана на окислении смеси, состоящей из щелочноземельного и другого металла [30-35]. Необычной особенностью большинства щелочноземельных металлов является уменьшение их объема при окислении. Например, молярный объем MgO на 19% меньше, чем у металлического Mg. Большинство других металлов, напротив, имеют тенденцию к увеличению объема при окислении. Уменьшение объема, вызванное окислением щелочноземельного металла, может быть компенсировано увеличением объема, вызванным окислением другого металла. Таким образом, плотная керамика, содержащая щелочноземельный элемент, может быть получена с небольшим изменением размеров из плотной заготовки, состоящей из металлсодержащих прекурсоров.

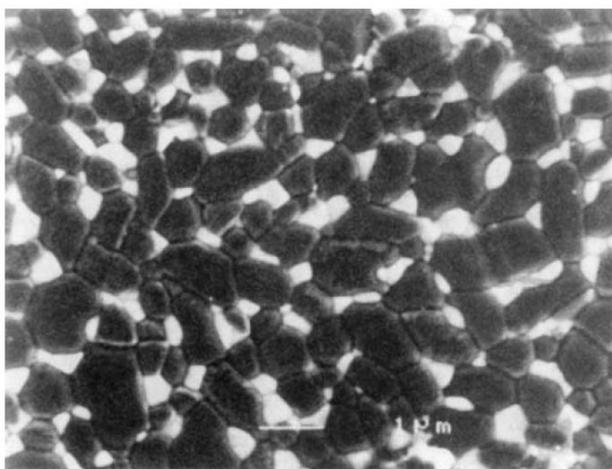


Рисунок 1.7. Микрофотография, показывающая микроструктуру образца реакционно-связанного оксида алюминия. Белая фаза – ZrO<sub>2</sub> (~ 20 об.%), темная фаза – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сканирующая электронная микроскопия

### *Карбид кремния*

Реакционно-связанный карбид кремния представляет собой наиболее важный пример использования способа изготовления керамик, основанного на реакции между твердой фазой и жидкостью [36, 37]. Порошковая смесь, состоящая из частиц SiC (5–10 мкм), углерода и полимерного связующего формируется в заготовку путем прессования, экструзии или литья под давлением. В некоторых случаях порошковая смесь состоит из частиц карбида кремния и углеродообразующей смолы. Полимерное связующее или углеродообразующая смола выжигается или превращается в микропористый углерод путем пиролиза, после чего пористая заготовка пропитывается жидким Si при температурах, несколько превышающих точку плавления Si (1410 °C). Реакция между углеродом и Si протекает согласно уравнению:



Продукт реакции кристаллизуется на исходных зернах SiC и связывает их вместе.

Процессы инфильтрации (пропитки) и реакционного связывания протекают одновременно. Капиллярное давление обеспечивает движущую силу для инфильтрации, а ключевым требованием для нее является хорошее смачивание поверхностей жидким Si. Кинетика инфильтрации сложна. Однако если пористую структуру заготовки упрощенно принять эквивалентной набору параллельных цилиндров, то кинетику инфильтрации можно оценить, используя уравнение Пуазейля для вязкого потока через трубку:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left( \frac{\Delta p}{l} \right), \quad (1.4)$$

где  $dV/dt$  – скорость потока жидкости,  $r$  – радиус трубки длиной  $l$ ,  $\Delta p$  – перепад давления по длине трубки, и  $\eta$  – вязкость жидкости.

Высота, на которую поднимется жидкость в трубке за время  $t$  описывается уравнением:

$$h^2 = \left( \frac{r\gamma \cos\theta}{2\eta} \right) t, \quad (1.5)$$

где  $\gamma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Уравнение (1.5) показывает, что скорость инфильтрации пропорциональна диаметру пор. Поскольку размер пор зависит от размера частиц порошка, то пропитка заготовок, состоящих из более крупных порошков, будет проходить быстрее. С другой стороны, использование более крупных порошков будет приводить к получению керамик с большим размером зерна и, как следствие, меньшей прочностью. Реакция, описанная выражением (1.3), является экзотермической и сопровождается выделением большого количества тепла. Появление градиента температуры внутри прессовки в случае высокой скорости протекания реакции может привести к появлению внутренних напряжений, возникновению и росту трещин.

Минимальное значение начальной плотности заготовки, необходимое для получения плотного реакционно-связанного карбида кремния, возможно рассчитать теоретически, однако на практике необходимо оставлять в заготовке дополнительную пористость для обеспечения возможности свободного перемещения жидкого Si внутри заготовки. В этом случае изготовленный материал будет иметь связанную сетку непрореагировавшего Si. Обычно в структуре таких материалов отсутствует непрореагировавший углерод или пористость. Основными особенностями структуры таких материалов являются исходные зерна SiC, покрытые образовавшимся в результате реакции SiC и остаточный Si [38, 39]. Микроструктура реакционно-связанного карбида кремния показана на рисунке 1.8.

Оптимальным составом реакционно-связанного карбида кремния является ~ 90 об.% SiC и 10 об.% Si, но иногда изготавливаются изделия с содержанием остаточного кремния на уровне 5–25 об.%. Наличие в структуре керамики остаточного Si приводит к ухудшению механической прочности при температурах выше ~ 1200 °C [40].

В работе [41] для снижения доли остаточного Si в структуре керамики вместо чистого Si был использован сплав Si (Si + 2 ат.% Mo) [41]. Легирующие элементы образуют с избыточным Si химически стойкие тугоплавкие силициды (например, MoSi<sub>2</sub>). Процесс реакционного связывания также применяется при изготовлении композитов. В этом случае армирующая фаза помещается в заготовку до ее пропитки [42].

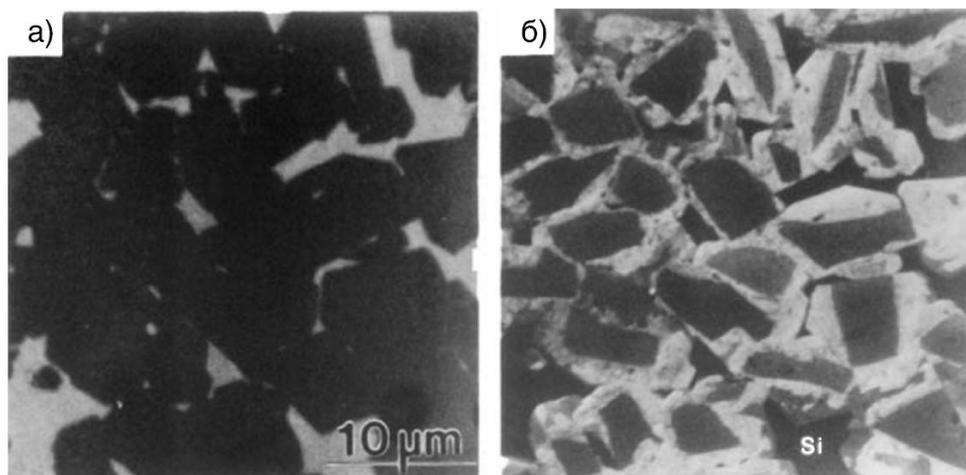


Рисунок 1.8. Изображение одной и той же области реакционно-связанного SiC, (а) в отраженном свете (оптическая микроскопия), из-за высокой отражательной способности фаза Si выглядит светлой, и (б) во вторичных электронах, где фаза Si выглядит черной, а зерна SiC имеют светлый цвет на краях (содержащих примеси) и темный цвет в центре [38]

## 1.2.2. Методы, использующие жидкие прекурсоры

Методы, в которых из растворов соединений металлов получают твердые тела иногда называют методами *жидких прекурсоров*. Значительный интерес с середины 1970-х годов вызывает золь-гель метод, который является наиболее важным способом получения простых и сложных оксидов. Значительный интерес в последние 20 лет также вызывает и другой важный метод получения керамик – метод пиролиза полимеров. Этот метод используется в основном для получения неоксидных керамик, таких как SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также является важным методом, используемым для изготовления волокон SiC.

### 1.2.2.1. Золь-гель метод

В золь-гель методе раствор, содержащий соединения металлов, или суспензия очень мелких частиц в жидкости (называемая *золей*) превращается в массу высокой вязкости (*гель*). В зависимости от того, используется золь или раствор, выделяют два различных золь-гель метода (рисунок 1.9). В случае использования суспензии (золя), получаемая гелеобразная масса состоит из образующих сетку коллоидных частиц, соединенных вместе силами поверхностного притяжения (рисунок 1.10а). В случае использования раствора, обычно представляющего собой раствор металлоорганических соединений, таких как алкоколяты (алкоксиды) металлов, гелеобразная масса в большинстве случаев будет состоять из сетки полимерных цепей, образованных реакциями гидролиза и конденсации (рисунок 1.10б). Этот «растворный золь-гель метод» вызывает значительный исследовательский интерес, однако золь-гель метод, основанный на использовании суспензий, находит более широкое промышленное применение. Золь-гель методу посвящено значительное количество публикаций, в том числе известная публикация по физике и химии процесса [43] и его приложениям [44], а также короткие обзорные статьи, обобщающие научные подходы и используемые технологии [45], труды международных конференции [46, 47].

Золь-гель метод будет более подробно описан позже (Глава 5), но в оставшейся части этого раздела будет приведено описание основной последовательности процессов, происходящих при золь-гель методе, использующем растворы. Как было показано выше, исходный материал обычно представляет собой раствор алкоколятов (алкоксидов) металлов в подходящем спирте. Алкоксиды металлов имеют общую формулу M(OR)<sub>x</sub> и

могут рассматриваться либо как производные спиртов, ROH, где R представляет собой алкильную группу, в которой гидроксильный протон заменен на металл M, либо как производные гидроксидов металлов M(OH)<sub>x</sub>. К раствору добавляется вода в чистом виде или разбавленная спиртом. При постоянном перемешивании при температуре немного выше комнатной (обычно ~ 50–90 °С) и при подходящей концентрации реагентов и pH раствора, в нем могут происходить реакции гидролиза и конденсации, приводящие к образованию полимерных цепей. На примере четырехвалентного металла (например, M = Si) эти реакции могут быть описаны следующим образом:

*Гидролиз*



*Конденсация*

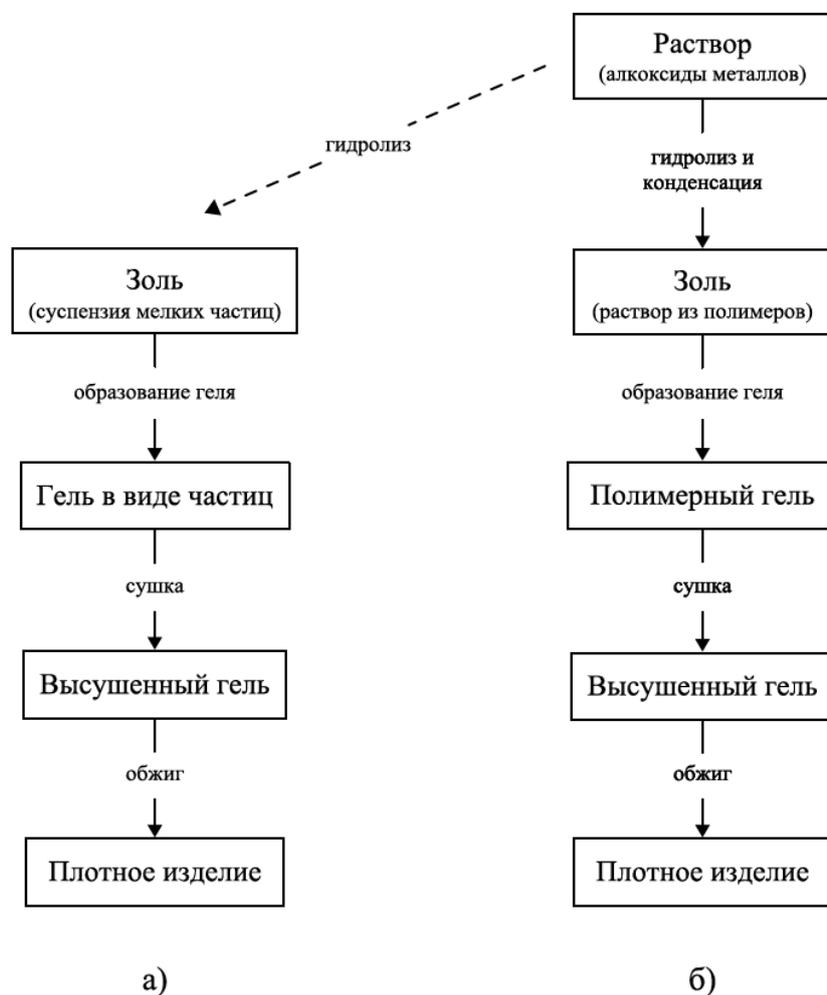
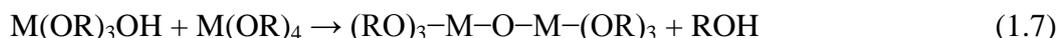


Рисунок 1.9. Основные технологические этапы золь-гель процесса с использованием (а) суспензии мелких частиц и (б) раствора

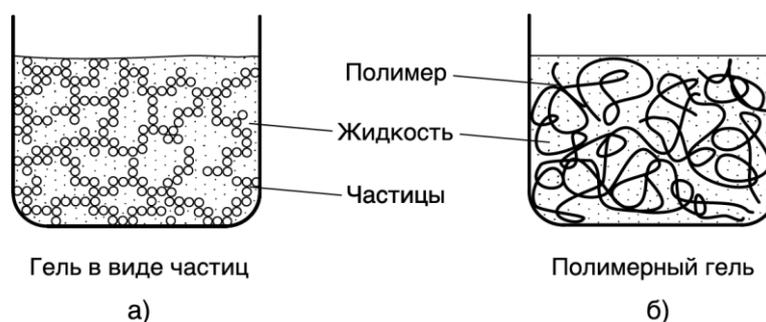


Рисунок 1.10. Схематическое изображение (а) геля в виде частиц, образованного из суспензии мелких частиц, и (б) полимерного геля, образованного из раствора

*Полимеризация* частиц, образованных реакциями гидролиза и конденсации, а также связывание и перекрестное связывание полимерных цепей в конечном итоге приводит к заметному увеличению вязкости реакционной смеси и образованию геля. Такой гель имеет непрерывную твердую сетку полимеров и характеризуется некоторым конечным значением модуля сдвига. Обычно реакции проводят в условиях избытка воды и спирта, из-за этого количество твердого вещества в геле (то есть содержание твердых частиц в геле) может быть довольно низким, и во многих случаях составляет менее 5–10 об.%. Оставшийся объем геля занимает жидкость, которую необходимо удалить перед началом стадии термической обработки (спекания).

*Высушивание* гелей может быть наиболее длительным и трудоемким этапом всего процесса изготовления керамик, особенно когда требуется получить монолитный материал непосредственно из геля. Обычно жидкость в гелях располагается в тонких каналах, образованных твердыми частицами. Диаметр таких каналов равен  $\sim 2\text{--}50$  нм. Удаление жидкости путем испарения может приводить к следующим последствиям: возникновению больших напряжений, вызванных действием капиллярных сил и значительной усадке геля под действием капиллярных сил [48, 49]. Если заполненные жидкостью каналы представить в виде набора параллельных цилиндров радиуса  $a$ , то максимальное капиллярное давление, оказываемое на твердую сетку геля, может быть выражено следующим образом:

$$p = \frac{2\gamma_{lv}\cos\theta}{a}, \quad (1.8)$$

где  $\gamma_{lv}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела жидкость-пар, а  $\theta$  – краевой угол смачивания.

Для геля на основе алкоксида с  $\gamma_{lv}\cos\theta \approx 0,02\text{--}0,07$  Дж/м<sup>2</sup> и  $a \approx 1\text{--}10$  нм максимальное капиллярное давление составляет  $\sim 4\text{--}150$  МПа. Таким образом, гель может подвергаться действию больших внутренних напряжений, при этом сам гель является довольно слабым. Если при сушке геля не будут предприняты специальные меры, то возникающие напряжения могут привести к его растрескиванию и короблению (деформации). В случае медленной сушки при контроле давления паров жидкости, сушка геля толщиной в несколько сантиметров может занимать недели.

Старение геля перед сушкой помогает укрепить сетку частиц и тем самым снизить риск разрушения материала при сушке [50]. В работе [51] также сообщается, что добавление определенных химических агентов к раствору до гелеобразования значительно ускоряет процесс сушки. Такие агенты, называемые *химическими добавками для контроля высыхания*, включают формамид ( $\text{NH}_2\text{CHO}$ ), глицерин ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) или щавелевую кислоту ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Хотя роль этих агентов в процессе сушки до конца не ясна, известно, что они увеличивают твердость (и, предположительно, прочность) геля.

Однако, эти добавки могут вызвать серьезные проблемы на этапе термической обработки, поскольку их трудно удалить путем термического разложения (выжигания). Другим подходом, позволяющим избежать проблем связанных с появлением в геле внутренних напряжений, является использование метода сверхкритической сушки, в которой удаление жидкости происходит при температурах и давлениях, превышающих критические значения [52, 53].

Несмотря на проводимую сушку, получаемый гель все же содержит небольшое количество адсорбированной воды и органических групп, таких как остаточные алкильные группы, химически присоединенные к полимерным цепям. Их удаляют при температурах ниже  $\sim 500$  °С перед последующей стадией спекания гелей при более высоких температурах. Как правило, спекание заготовок, полученных из гелей, происходит при гораздо меньших температурах, чем спекание заготовок из аналогичного материала, полученных прессованием порошков. Низкие значения температур спекания, как правило, являются следствием аморфной природы геля и малым размером пор. Однако процессы кристаллизации геля, протекающие до завершения процесса усадки, могут значительно усложнить процесс спекания (см. Главу 12).

Как способ изготовления керамик золь-гель метод имеет ряд преимуществ. Благодаря простоте очистки жидкостей (исходных материалов процесса) можно получать керамические материалы высокой чистоты. Поскольку смешивание исходных компонент во время химических реакций происходит на молекулярном уровне, метод позволяет получать материалы с исключительно высокой химической однородностью, которая является весьма желательной, особенно в случае сложных оксидов. Еще одним преимуществом метода является возможность снижения температуры спекания. Однако метод имеет и ряд недостатков: исходные материалы (например, алкоксиды металлов) могут быть довольно дорогими; существуют трудности при традиционной сушке (возникает растрескивание, коробление); наблюдается значительная усадка при спекании. На рисунке 1.11 схематически показана усадка, которая может возникнуть при сушке и спекании геля, содержащего 5 об.% твердых частиц. Из-за проблем, возникающих при сушке золь-гель метод оказывается мало пригоден для изготовления монолитной керамики. Однако он нашел широкое применение для изготовления изделий небольшого размера или тонких изделий, таких как пленки, волокна, порошки и интенсивность его использования в этой области значительно возрастет в будущем.

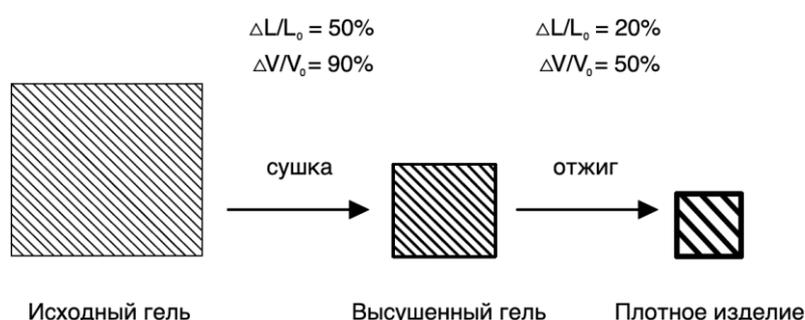


Рисунок 1.11. Схематическое изображение, показывающее существенную усадку, возникающую при сушке за счет испарения жидкости и последующем спекании полимерного геля ( $\Delta L/L_0$  – линейная усадка,  $\Delta V/V_0$  – объемная усадка). Предполагается, что содержание твердых частиц в гелеобразном материале, высушенном геле и конечном продукте составляет 5, 50 и 100%, соответственно

### 1.2.2.2. Пиролиз полимеров

*Пиролиз полимеров* относится к методу получения керамик с использованием пиролитического разложения металлорганических полимерных соединений. Используемые для этого полимеры называют *прекерамическими полимерами (или полимер-прекурсорами)*, поскольку они образуют прекурсоры керамик. В отличие от обычных органических полимеров (например, полиэтилена), которые содержат цепочку атомов углерода, основная цепь прекерамических полимеров состоит из элементов, отличных от углерода (например, Si, B и N), или содержит кроме углерода еще и указанные элементы. Пиролиз приводит к получению керамик, содержащих некоторые из присутствующих в цепи полимера элементы. Пиролиз полимеров является развитием хорошо известного способа производства углеродсодержащих материалов (волокон) путем пиролиза углеродных полимеров (смола или полиакрилонитрила) [54]. Этот метод также связан с золь-гель методом, описанным в предыдущем разделе, в котором оксиды синтезируются из металлорганического полимерного геля.

О возможности получения керамик путем пиролиза металлоорганических полимеров было известно на протяжении многих лет [55]. Повышенный интерес к этому методу возник в середине 1970-х годов после того, как Ядзима и др. [56] сообщили о получении волокон с высоким содержанием SiC. Несмотря на широту области применения, метод наиболее эффективно применяется для производства неоксидных керамических волокон, в частности волокон из SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, и в существенно меньшей степени для производства волокон из BN и B<sub>4</sub>C. Далее сосредоточим наше внимание на неоксидной керамике. В обзорах [57-61] приведены общие аспекты химии прекурсоров, синтеза полимеров и их пиролиза; подробный анализ химии и синтеза прекурсоров приведен в работе [62]; способы получения прекерамических полимеров для синтеза волокон SiC приведены в работе [63].

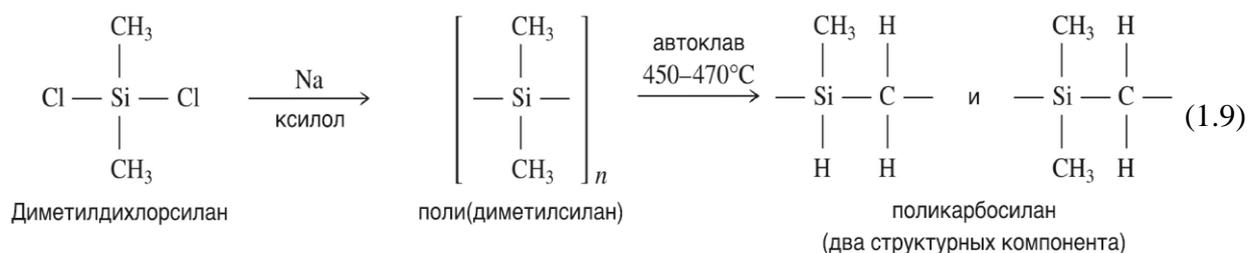
Свойства керамического материала, получаемого пиролизом полимера зависят от структуры и состава полимера, а также от условий пиролиза. Состав и структура полимера задаются химическим синтезом мономеров и реакциями их полимеризации. Кроме того, пригодность полимера определяется его технологическими характеристиками: выходом керамики при пиролизе (процентным содержанием массы керамического продукта, образованного из заданной массы полимера), чистотой и микроструктурой керамического продукта, а также стоимостью производства. Ключевыми требованиями к полимеру являются: (а) возможность синтеза из недорогих исходных материалов и эффективность реакций полимеризации; (б) возможность плавления при умеренных температурах или растворимость в растворителях для придания требуемой формы (например, волокон); (в) высокий выход керамики при пиролизе (более ~ 75 мас.%) для минимизации изменений объема, изменения пористости и появления напряжений, вызванных усадкой; (г) возможность проведения пиролиза с получением желаемого химического состава и кристаллической микроструктуры керамического продукта для оптимизации его свойств (например, предела прочности на разрыв и модуля Юнга). К настоящему моменту удалось подобрать лишь ограниченное количество пар керамика-прекурсор, удовлетворяющих этим требованиям. Примеры типов полимеров и производимых из них керамик приведены в таблице 1.4.

**Некоторые полимер-прекурсоры и керамика,  
получаемая путем их пиролиза**

Полимер-прекурсор	Выход керамического продукта		Керамический продукт	Источник
	%вес.	Атмосфера		
Поликарбосиланы	55–60	N <sub>2</sub> /вакуум	SiC + аморфный SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub>	[63]
Полиметилсиланы	~ 80	Ar	SiC	[67, 68]
Полисилазаны	80–85	N <sub>2</sub>	Аморфный SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	[69]
	60–65	N <sub>2</sub>	Аморфный Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + углерод	[70]
	~ 75	N <sub>2</sub>	Аморфный SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	[71]
Полисиладиазаны	70–80	Ar	Аморфный Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + SiC <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	[72]
Полиборасилазаны	~ 90	Ar	Аморфный BSi <sub>x</sub> C <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	[74]
	~ 75	NH <sub>3</sub>	Аморфный BSi <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	[74]

### Карбид кремния

Наиболее широко изученными способами получения полимер-прекурсоров являются способы, основанные на синтезе *поликарбосиланов*. Основная цепь этих полимеров содержит связи Si–C. Поликарбосилан для производства волокон с высоким содержанием связей Si – C был использован в работе Ядзимы [56]. Как было указано выше, эта работа внесла важный вклад в понимание процесса пиролиза полимеров, используемых для получения керамики на основе Si. Рассмотрим эту систему в качестве примера и разберем основные этапы процесса синтеза. Начальный этап (уравнение (1.9)) представляет собой реакцию конденсации между Na и диметилдихлорсиланом, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> в ксилоле с образованием нерастворимого поли (диметилсилана), [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si]<sub>n</sub>, где n ≈ 30.



Использование поли (диметилсилана) не является эффективным, поскольку он дает низкий выход керамики при пиролизе. При обработке в автоклаве при температуре 450–470 °C происходят сложные реакции, и получается новый полимер, цепь которого состоит не только из атомов Si. Этот полимер имеет в цепи связи Si–C–Si и называется общим термином *поликарбосилан*. В качестве альтернативного способа проведения реакции может быть использован катализатор (3-5 мас.% полибородифенилсилоксана), позволяющий осуществить реакцию при более низких температурах (~ 350 °C) и при атмосферном давлении. Очищенные поликарбосиланы имеют сложную структуру с компонентами, состоящими из звеньев CH<sub>3</sub>(H)SiCH<sub>2</sub> и (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>. Структура поликарбосилана, предложенная Ядзимой [64], показана на рисунке 1.12. Поликарбосиланы представляют собой стеклообразные твердые вещества со

среднечисленной молекулярной массой  $M_n$ , равной 1000–2000 а.е.м. и дают выход 55–60 мас.% при пиролизе в инертной атмосфере. Они растворимы в обычных органических растворителях, а из их расплава можно формовать волокна небольшого диаметра (10–20 мкм).

После окончания процесса формирования полимерных волокон методом прядения из расплава при температурах 250–350 °С, волокна проходят стадию отверждения, называемую *вулканизацией*, а затем стадию пиролиза с превращением в керамику. Вулканизация осуществляется путем нагрева волокон на воздухе при 100–200 °С для формирования перемычек между полимерными цепями и необходима для поддержания геометрической целостности волокон. Во время пиролиза в инертной атмосфере (например,  $N_2$ ) при температурах от 800 до 1100 °С образуется аморфный продукт реакции, который затем кристаллизуется при температурах выше  $\sim 1200$  °С. Вулканизация полимеров увеличивает выход получаемых из них керамик до  $\sim 80$  мас.%, и это увеличение коррелирует с числом сформированных из атомов кислорода перемычек между полимерными цепями. Получаемая керамика не соответствует стехиометрическому составу SiC, она содержит избыток углерода и некоторое количество кислорода, появляющегося, предположительно, после стадии вулканизации. В одном из вариантов процесса пиролиза, Ядзима нагревал поликарбосилан с тетрабутоксититаном  $Ti(OC_4H_9)_4$  для получения полимера с более высоким числом перемычек, называемого полититанокарбосиланом и содержащим Si, Ti, C, O и H [65]. Пиролиз такого полимера в инертной атмосфере приводит к получению керамик, состоящих в основном из SiC, небольшого количества TiC, избыточного углерода и некоторого количества кислорода. Выход керамики составляет  $\sim 75$  мас.%.

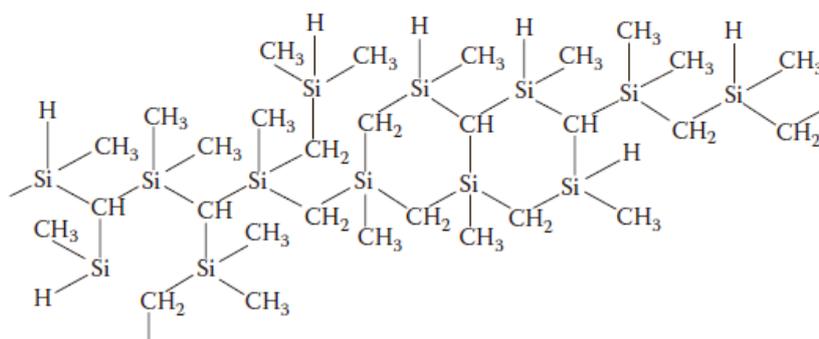


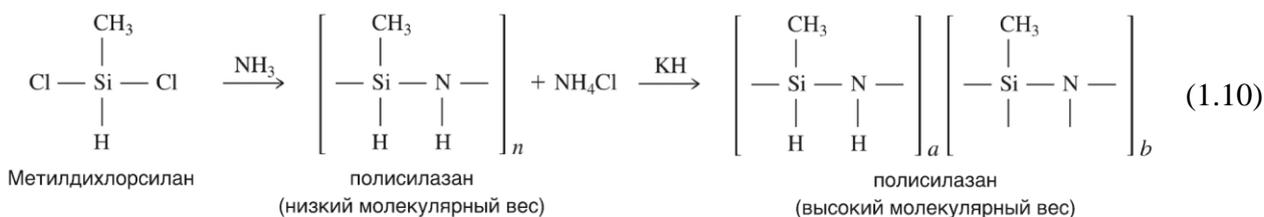
Рисунок 1.12. Структурная формула поликарбосилана

Подходы, разработанные Ядзимой [56, 65] составляют основу промышленной технологии производства волокон с высоким содержанием SiC. Волокна, полученные из поликарбосилана, производятся компанией Nippon Carbon Company (Япония) под торговым названием *Nicalon*, а компания Ube Industries (Япония) производит волокна с торговым названием *Tyranno* из полититанокарбосилана. Несмотря на то, что волокна *Nicalon* номинально описываются как волокна из карбида кремния, они содержат избыток углерода и кислорода и имеют номинальный состав  $SiC_{1,25}O_{0,33}$ . Микроструктура волокон состоит из микрокристаллических зерен  $\beta$ -SiC, расположенных в аморфной матрице оксикарбида кремния и содержит значительное количество микропор. Поскольку керамические волокна *Nicalon* обладали высокими характеристиками и были коммерчески доступны в течение многих лет, они использовались в большом количестве керамических композитов и были изучены тщательней, чем любые другие волокна. Керамические волокна сорта (CG) *Nicalon*, обычно используемые в керамических композитах, имеют предел прочности на разрыв  $\sim 3$  ГПа и модуль Юнга  $\sim 200$  ГПа [66].

Нарушение стехиометрического состава в сочетании с наличием микропористости и аморфной фазы снижает термическую стабильность волокон. В зависимости от величины и продолжительности приложенных нагрузок, использование волокон SiC ограничено температурой, равной 1000 °С. С целью преодоления этого недостатка, были предприняты усилия по производству плотного, поликристаллического, стехиометрического SiC путем модификации условий синтеза и обработки полимеров или путем синтеза более подходящих прекерамических полимеров [63, 67, 68].

### Нитрид кремния

По сравнению с SiC, производству Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> путем пиролиза полимера посвящено гораздо меньше работ. Наибольшие усилия в этой области были сосредоточены на процессах, использующих полимер-прекурсоры на основе *полисилазанов* – класса полимеров, имеющих в основной цепи связи Si – N [58-61]. Реакции образования связи Si – N в основной цепи основаны на аммонолизе метилхлорсиланов. Прекерамический полимер может быть получен аммонолизом метилдихлорсилана с последующей полимеризацией силазанового продукта в присутствии гидрида калия, выступающего в роли катализатора [69].



На первом этапе синтеза получают полисилазаны со средней молекулярной массой ~ 300 а.е.м. Пиролиз этого материала дает выход керамики ~ 20 мас.%. На втором этапе получают полисилазаны с молекулярной массой от 600 до 1800 а.е.м. Предполагаемая структура полисилазана приведена на рисунке 1.13. Пиролиз этих полисилазанов в среде N<sub>2</sub> при ~ 1000 °С дает выход керамики 80–85 мас.%. Состав получаемого продукта не ясен. На основе результатов элементного анализа, были высказано предположение о том, что продукт реакции представляет собой аморфную смесь Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (~ 66 мас.%), SiC (~ 27 мас.%), С (~ 5 мас.%) и, возможно, SiO<sub>2</sub> (~ 2 мас.%). Однако рентгенофазовый анализ и магнитно-резонансная спектроскопия показывают, что продукт может представлять собой аморфную смесь кремния, нитрида углерода и свободного углерода.

Получение нитрида кремния с использованием полисилазанов с повторяющейся единицей H<sub>2</sub>SiNCH<sub>3</sub>, которая является изоструктурной и химически идентичной повторяющейся единице CH<sub>3</sub>HSiNH в уравнении (1.10) описано в работе [70]. Пиролиз в среде N<sub>2</sub> при 1000 °С в этом случае дает выход керамики на уровне 63 мас.%, причем продукт реакции состоит преимущественно из аморфного Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (77 мас.%) и свободного углерода (18 мас.%). Эти результаты показывают, что структура повторяющегося звена в прекерамическом полимере может оказывать существенное влияние на состав и микроструктуру получаемого керамического продукта.

В работах [71, 72] были предприняты попытки повысить в продукте реакции долю Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и снизить долю углерода за счет модификации химического состава прекурсора, за счет синтеза прекурсоров на основе гидридополисилазана [71] и поли (метисиладиазана) [72].

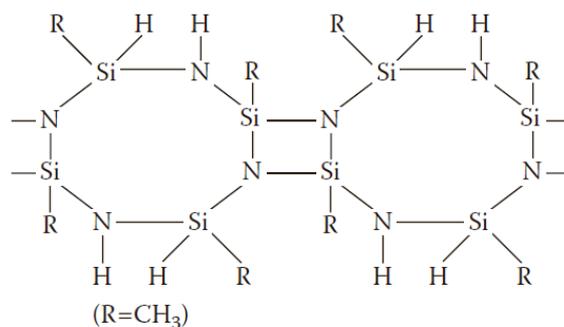


Рисунок 1.13. Пример связи 8-членных колец через мостики Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub> в полисилазане

### Нитрид бора и карбид бора

Существует несколько способов получения полимер-прекурсоров для производства BN и B<sub>4</sub>C [58-61, 73], однако их практическая польза до конца не ясна. Тем не менее, полимеры, пригодные для синтеза борсодержащих керамик позволяет получить реакция между H<sub>3</sub>B-S(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и силазановым продуктом (CH<sub>3</sub>HSiNH)<sub>n</sub>, образованным на первой стадии уравнения (1.10). В результате этой реакции образуются полимеры *борсилазана* с молекулярной массой ~ 800 а.е.м. [74]. Полимеры растворимы в большинстве обычных органических растворителей и могут быть использованы для получения волокон. При пиролизе в аргоне при температуре 1000 °С полимеры (образованные с соотношением реагентов Si/B ~ 2) дают высокий выход (~ 90 мас.%) аморфной керамики «бор-кремний карбонитрид» с составом B<sub>1,0</sub>Si<sub>1,9</sub>C<sub>1,7</sub>N<sub>2,5</sub>. Пиролиз в среде NH<sub>3</sub> при 1000 °С дает аморфную керамику «бор-кремний нитрид» состава BSi<sub>3</sub>N<sub>5</sub> с выходом ~ 75 мас.%. Синтез с высоким выходом для керамик B<sub>4</sub>C/BN также возможен с использованием полимер-прекурсоров, синтезированных реакцией декаборана (B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>) с диамином (например, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>) в органическом растворителе [75].

Метод пиролиза полимеров имеет следующие преимущества: простота обработки изделия до требуемой формы, относительно низкая температура превращения полимера в неоксидную керамику. Недостатком метода является большое изменение объема на стадии пиролиза. Например, пиролиз полимера плотностью ~ 1 г/см<sup>3</sup> с выходом 75 мас.% керамики, состоящей из SiC или Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (плотность ~ 3,2 г/см<sup>3</sup>), сопровождается уменьшением объема заготовки на ~ 75%. Как уже было показано при рассмотрении золь-гель метода, такие большие изменения объема существенно затрудняют изготовление монолитной керамики. Прекерамические полимеры могут быть использованы в качестве связующих при спекании неоксидных керамических порошков [76-78], однако это приводит к значительному увеличению затрат на производство. Пиролиз полимеров используется в главным образом при производстве тонких изделий, в частности волокон, и в меньшей степени, для получения покрытий [79].

## 1.2.3. Получение керамик из порошков

Этот метод подразумевает изготовление желаемого керамического изделия из некоторого количества тонко измельченных твердых частиц (то есть порошков) под действием тепла. Наиболее широко используемыми разновидностями метода являются: (1) плавление порошков с последующим литьем в форму, называемое *литьем из расплава*, и (2) спекание порошков. Эти два метода изготовления керамик берут свое начало с древнейших времен.

### 1.2.3.1. Литье расплава

В самом простом виде метод литья из расплава заключается в плавлении сырья (обычно в виде порошка) с последующим приданием расплаву требуемой формы одним из методов:

литьем, прокаткой, прессованием, выдуванием и прядением. Для керамик, которые относительно легко кристаллизуются, затвердевание расплава сопровождается быстрым зарождением и ростом кристаллов (то есть зерен). Неконтролируемый рост зерен обычно является серьезной проблемой, приводящей к получению керамик с нежелательными свойствами (например, с низкой прочностью). Другая проблема заключается в том, что многие керамические материалы либо имеют высокие температуры плавления (например,  $ZrO_2$  с температурой плавления  $\sim 2600$  °С), либо подвержены разложению (например,  $Si_3N_4$ ), поэтому получение расплава довольно проблематично. По этой причине метод литья из расплава ограничивается производством стекла. Существуют фундаментальные работы, посвященные научным и технологическим аспектам производства стекла как с помощью обычных способов литья из расплава [80-82], так и с помощью более специализированных методов [83].

Важной вариацией метода получения стекол является *метод получения стеклокерамик* [84]. В этом методе сырье расплавляется и формуется обычными способами изготовления стекла, описанными выше. Затем стекло кристаллизуют с использованием термообработки, состоящей из двух основных этапов: выдержки при более низкой температуре, вызывающей зародышеобразование кристаллов, и нескольких последующих выдержек при более высоких температурах, приводящих к росту кристаллов по всем объемам стекла. Стеклокерамика по определению более чем на 50%об. состоит из кристаллической фазы. На практике, стеклокерамики содержат более 90% кристаллической фазы. Другие типы материалов на основе стекла с низким содержанием кристаллической фазы (например, опалы и рубиновые стекла) обычно классифицируются как стекла. Технология получения стеклокерамик имеет преимущество в экономичности, поскольку использует традиционные методы стекольного производства. Кроме того, композитная структура, состоящая из мелких кристаллов ( $\sim 0,1$ – $10$  мкм), удерживаемых вместе в стеклянной матрице, обеспечивает повышение свойств стеклокерамик по сравнению с исходным стеклом. Как правило, стеклокерамика имеет более высокую прочность, химическую стойкость и электрическое сопротивление и может обладать низким коэффициентом теплового расширения, что обеспечивает превосходную стойкость к тепловому удару [85]. Основными областями применения стеклокерамики является посуда и столовые приборы, облицовочные материалы в архитектуре, варочные панели и окна печей.

Диапазон составов стеклокерамических композиций довольно широк, потому что метод зависит только от способности материалов формировать стекло и возможности контроля его кристаллизации. Однако практически вся разработанная стеклокерамика основана на композициях силикатного стекла. Такие композиции включают:

1. Простые силикаты, например композиции на основе системы  $Li_2O - SiO_2$ .
2. Фторсиликаты.
3. Алюмосиликаты, например составы на основе систем  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (алюмосиликата лития) и  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (алюмосиликата магния).

Наиболее важными стеклокерамиками в системах алюмосиликатов лития и магния являются составы на основе кордиерита,  $\beta$ -сподумена и структурных производных кварца ( $\beta$ -кварц). Типичная промышленно выпускаемая стеклокерамика кордиерита (например, марки Corning Code 9606) имеет следующий состав: 56,0 мас.%  $SiO_2$ , 19,7 мас.%  $Al_2O_3$ , 14,7 мас.%  $MgO$ , 9,0 мас.%  $TiO_2$ , 0,11 мас.%  $CaO$  и 0,5 мас.%  $As_2O_3$ . По сравнению со стехиометрическим составом кордиерита ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) состав промышленно выпускаемой стеклокерамики характеризуется избытком  $SiO_2$  и наличием 9 мас.%  $TiO_2$  для инициации зарождения кристаллов. Фазами, полученными при термообработке стеклокерамики выше  $\sim 1200$  °С, являются кордиерит, титанат алюминия-магния и кристобалит. Микроструктура стеклокерамики кордиерита марки Corning Code 9606 показана на рисунке 1.14. Преобладающая фаза с округлыми зернами представляет собой кордиерит, а угловатые игольчатые кристаллы – титанат алюминия-магния.

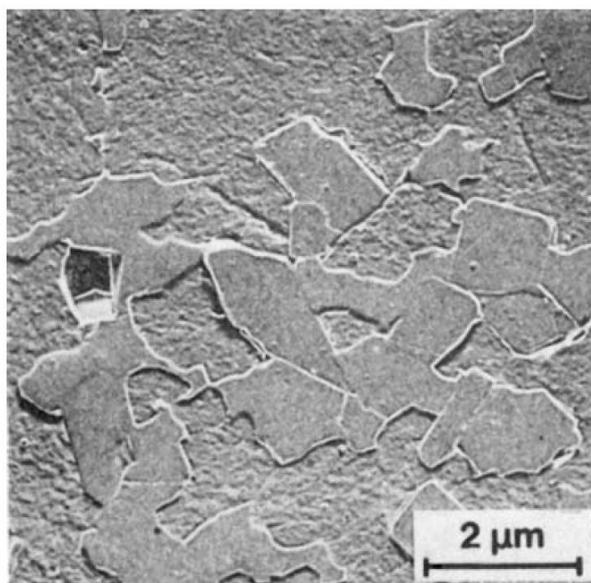


Рисунок 1.14. Микроструктура промышленно выпускаемой стеклокерамики на основе кордиерита (марка Corning Code 9606). Преобладающая фаза с округлыми зернами – кордиерит, угловатые игольчатые кристаллы – титанат алюминия-магния [85]

### 1.2.3.2. Спекание порошков

Несмотря на то, что спекание может быть использовано для производства как стекла, так и поликристаллических керамик, на практике оно почти никогда не используется для производства стекол из-за существования более экономичных методов (например, литья из расплава). Однако спекание широко используется для производства поликристаллической керамики. Различные технологические этапы спекания показаны на рисунке 1.15. В наиболее простом виде этот метод подразумевает формование массы, состоящей из мелких частиц (то есть *порошка*) в некоторую заготовку (называемую *сырцом*<sup>10</sup> или *порошковой заготовкой*), которую затем подвергают *спеканию* (т.е. нагреву) для получения плотного изделия. Из-за важности этого метода и его широкого использования для изготовления поликристаллических керамик, он является основным предметом этой книги. В следующем разделе дан обзор производства поликристаллических керамик из порошков. Этот обзор положен в основу более подробного описания, приведенного в последующих главах.

## 1.3. ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКОВ: ОБЗОР

Технологические этапы процесса производства керамик из порошков представленные на рисунке 1.15 могут быть разделены на две части: этапы, выполняемые до спекания порошковой заготовки и этап спекания. До недавнего времени наибольшее внимание уделялось процессам, происходящим во время спекания, и в этом направлении были достигнуты значительные успехи. Однако повышенное внимание, уделяемое в последнее время способам синтеза и формования порошковых заготовок, также принесло очевидную пользу.

<sup>10</sup> В иностранной литературе используется термин *green body* (прим.ред.)

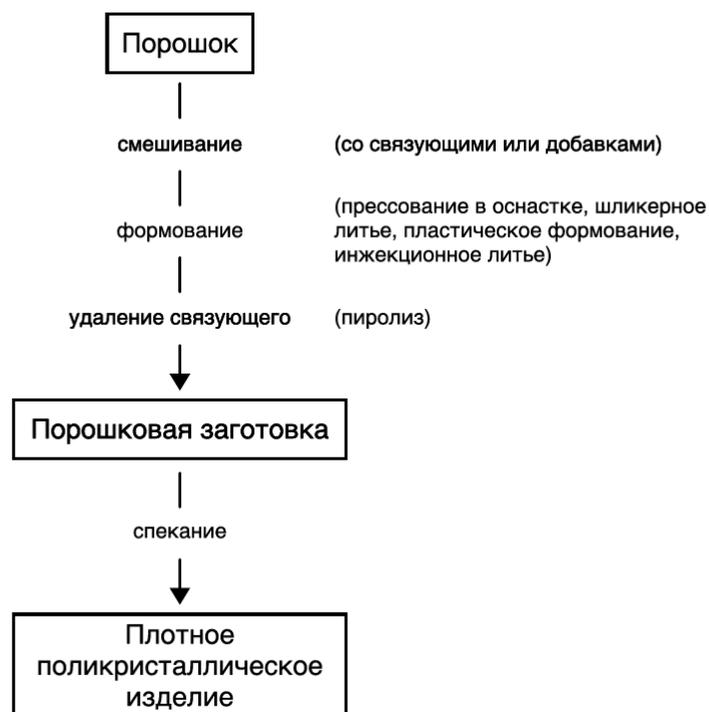


Рисунок 1.15. Принципиальная технологическая схема производства поликристаллической керамики путем спекания порошков

Наиболее полезным подходом к производству керамик (этот подход рассматривается в этой книге) является пристальное внимание к каждому технологическому этапу при изготовлении. Только так можно достичь высоких характеристик керамических материалов. Каждый технологический этап может привести к появлению нежелательных дефектов в микроструктуре, способных ограничить свойства и надежность керамики. В следующих разделах книги описаны основные проблемы, возникающие на каждом технологическом этапе производства керамик, и их влияние на конечный результат.

### 1.3.1. Синтез и характеристика порошка

В большинстве случаев для изготовления керамик используются коммерчески доступные порошки. Тем не менее, знание методов синтеза порошков очень важно. Не менее важны методы, которые можно использовать для определения физических и химических свойств порошков, а также состояния поверхности их частиц. Характеристики порошка существенно зависят от метода синтеза, и влияют на последующие технологические этапы производства керамик. Наибольший интерес представляют следующие характеристики порошков: размер, гранулометрический состав, форма частиц, степень агломерации, химический состав и чистота.

Существует множество методов синтеза керамических порошков. Они включают в себя механические методы, основанные преимущественно на помоле (*дробление*) крупных частиц для получения частиц меньшего размера, а также химические методы, основанные на протекании химических реакций в тщательно контролируемых условиях. Некоторые из химических методов синтеза являются более дорогими, чем механические, однако позволяют обеспечить беспрецедентный контроль характеристик порошка. На рисунке 1.16 показан пример химически синтезированного порошка, состоящего из сферических частиц одинакового размера [86].

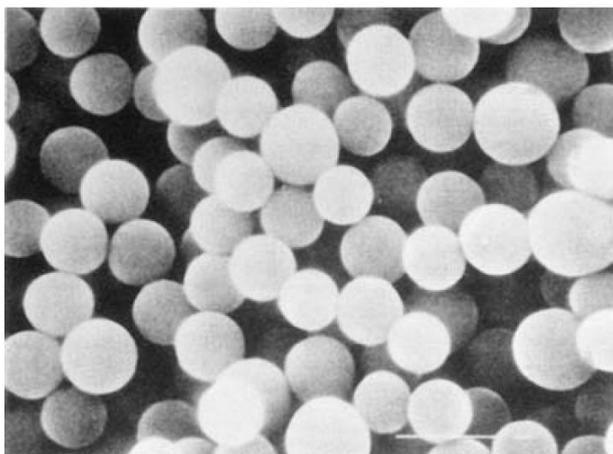


Рисунок 1.16. Субмикронный порошок  $\text{TiO}_2$ , полученный контролируемым химическим осаждением из раствора [86]

Одна из наиболее неприятных проблем, возникающих при производстве керамик – это влияние незначительных изменений химического состава и чистоты порошка на кинетику технологических процессов производства и свойства получаемых керамик. Эти вариации, вызванные недостаточным контролем этапа синтеза или внесением загрязнений во время последующей обработки порошка, часто не фиксируются или не обнаруживаются. Однако их влияние на микроструктуру и свойства изготовленного материала может оказаться весьма значительным. Что касается керамик, которые должны удовлетворять весьма строгим требованиям к свойствам, то одним из основных достижений последних 20 лет стало внимание к качеству порошка. Это привело к более широкому использованию химических методов синтеза порошков в сочетании с осторожным обращением с ним на последующих технологических этапах.

В настоящее время сохраняется тенденция к использованию порошков, состоящих из частиц малого размера. В принципе, повышенная активность мелкодисперсных порошков полезна для получения изделий с высокой плотностью при более низких температурах спекания [87]. Однако основная проблема заключается в том, что преимущества мелкодисперсных порошков обычно проявляются только тогда, когда обращение с порошком и его последующее уплотнение выполняются с чрезвычайной осторожностью. Как правило, при уменьшении размеров частиц порошка менее  $\sim 1$  мкм они начинают проявлять большую склонность к взаимодействию, что приводит к образованию *агломератов*. Одним из последствий наличия агломератов в порошке является то, что порошковая заготовка, полученная из такого порошка, может оказаться весьма неоднородной. Преимущества спекания такого порошка будут весьма незначительны по сравнению со спеканием крупного порошка с размером частиц, равным размеру агломератов. По этой причине, с целью минимизации негативных последствий, вызванных наличием агломератов, при использовании мелкодисперсных порошков требуется надлежащий контроль за процедурами обращения и консолидации. Такие процедуры могут быть довольно сложны и дороги.

Наряду с тенденцией к созданию более чистых порошков расширяется использование аналитических методов определения химического состава и структуры поверхности частиц порошков. Эти методы включают просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), масс-спектрометрию вторичных ионов (МСВИ), электронную Оже-спектроскопию (ЭОС) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), также называемую электронной спектроскопией для химического анализа (ЭСХА). Спектроскопические методы позволяют обнаруживать компоненты (атомы, ионы или молекулы) в концентрациях вплоть до миллионных долей (ppm).

### 1.3.2. Получение порошковой заготовки

Процесс консолидации керамических порошков с целью получения порошковой заготовки (сырца) обычно называют *формованием*. Основными методами формования являются: (1) сухое или полусухое прессование порошка (например, в прессовой оснастке), (2) смешивание порошка с водой или органическими полимерами для получения пластичной массы, которой придают форму путем прессования или деформации (*пластическая формовка*) и (3) литье концентрированной или жидкой суспензии (например, *шликерное литье*<sup>11</sup> и *литье лент*<sup>12</sup>). Эти методы используются на протяжении длительного времени, и большинство из них появилось в традиционной керамической технологии при производстве материалов на основе глины.

Возможно, самым большим достижением керамической технологии за последние 20 лет стало осознание важности контроля микроструктуры порошковой заготовки для последующей стадии спекания. Если в заготовке имеются значительные вариации плотности упаковки частиц порошка, то при традиционном спекании изготовленное изделие будет иметь гетерогенную микроструктуру, ограничивающую его технические характеристики и надежность. Осознание этого факта привело к более широкому использованию коллоидных методов консолидации порошков из суспензии [88]. Эти методы можно рассматривать по существу как усовершенствование техники шликерного литья, которая много лет использовалась в традиционной керамической технологии. В коллоидном методе используются порошки с контролируемыми характеристиками, полученные химическими методами или фракционированием коммерчески доступного порошка. Порошки диспергируют в жидкости (обычно в воде) и стабилизируют для предотвращения агломерации за счет использования электролитов или полимеров, растворенных в жидкости. Затем суспензии дают возможность образовать осадок (самостоятельно на фильтре или принудительно – центрифугированием). Осадок формирует порошковую заготовку для последующего спекания. На рисунке 1.17 показан пример однородной структуры, образованной практически сферическими и моноразмерными частицами порошка [89]. Несмотря на существенные преимущества, коллоидные методы не нашли широкого применения в тех областях промышленности, где необходимо обеспечение массового производства и стоимость процесса является серьезным фактором при выборе метода производства.

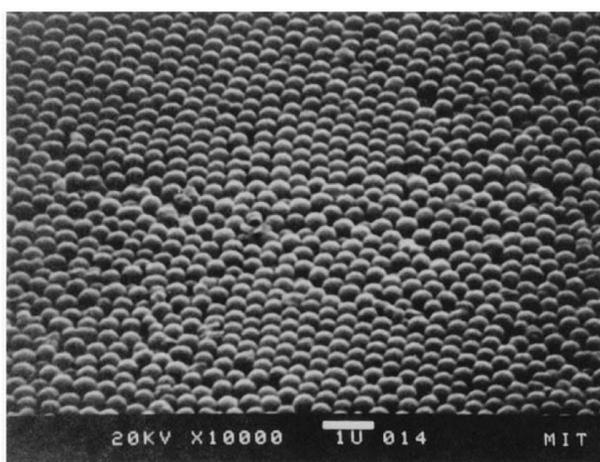


Рисунок 1.17. Равномерно упакованный порошок  $\text{TiO}_2$  субмикронного размера, полученный путем отверждения из стабильной суспензии [89]

<sup>11</sup> В иностранной литературе используется термин slip casting (прим.ред.)

<sup>12</sup> В иностранной литературе используется термин tape casting (прим.ред.)

### 1.3.3. Спекание

На этом этапе производственного процесса порошковую заготовку нагревают для получения желаемой микроструктуры. Изменения, происходящие в заготовке на этом этапе, могут быть довольно сложными и зависящими от состава исходных материалов. В литературе, посвященной керамике, для обозначения стадии нагрева используются два термина: обжиг и спекание. Обычно термин *обжиг*<sup>13</sup> используется, когда процессы, происходящие на стадии нагрева сложны, как, например, для многих традиционных керамических изделий, получаемых из материалов на основе глины. В менее сложных случаях используется термин *спекание*<sup>14</sup>. Придавать большое значение этому различию не стоит, далее будем использовать термин *спекание*.

Менее сложный характер спекания позволяет проанализировать его теоретически с помощью идеализированных моделей. Теоретический анализ в сочетании с экспериментальными исследованиями за последние 50 лет позволил получить глубокое понимание процесса спекания. Самый простой случай – спекание чистого однофазного порошка, например,  $Al_2O_3$ . Порошок нагревается до температуры, лежащей в диапазоне 0,5–0,75 от температуры плавления. Для  $Al_2O_3$  имеющего температуру плавления  $T_{пл} = 2073$  °С температура спекания обычно лежит в интервале 1400–1650 °С. При таких температурах спекания порошок не плавится, а объединение частиц порошка и уменьшение пористости заготовки (т.е. уплотнение) происходит за счет протекания процесса диффузии в твердом теле. Этот тип спекания обычно называют *твердофазным спеканием*<sup>15</sup>. Хотя твердофазное спекание является простейшим случаем спекания, протекающие в нем процессы и их взаимодействия могут быть достаточно сложными.

Движущей силой спекания является снижение свободной поверхностной энергии порошковой заготовки. Это снижение энергии может быть обеспечено диффузионными процессами, приводящими либо к *уплотнению* тела (путем переноса вещества из частиц порошка в поры), либо к *укрупнению* микроструктуры (путем перегруппировки вещества между различными частями поверхности частиц, фактически не приводящей к уменьшению объема пор). На рисунке 1.18 для системы из двух сферических частиц приведено схематическое изображение диффузионных путей, приводящих к их уплотнению и укрупнению [90].

Основная проблема достижения высокой плотности при спекании заключается в том, что процесс укрупнения снижает движущую силу уплотнения. Такая связь указанных процессов иногда выражается в виде утверждения о том, что спекание предполагает наличие конкуренции между уплотнением и укрупнением. Преобладание уплотняющих диффузионных процессов будет способствовать получению плотного изделия (рисунок 1.19а). Преобладание не уплотняющих диффузионных процессов (укрупнения) будет способствовать получению изделия с высокой пористостью (рисунок 1.19б).

Влияние ключевых характеристик материала и технологических параметров спекания на скорость протекания процессов уплотнения и укрупнения хорошо изучены. К таким параметрам относятся: размер частиц, температура спекания, величина приложенного давления, атмосфера спекания. Скорость процессов уплотнения и укрупнения увеличивается за счет более высоких температур спекания и малых размеров частиц. Уплотнение дополнительно усиливается за счет приложения внешнего давления. Ключевой проблемой, которая привлекает все большее внимание в последние годы, является влияние неоднородностей микроструктуры, имеющих место в порошковой заготовке (например, вариации плотности, размера зерен, состава). В настоящее время

<sup>13</sup> В иностранной литературе используется термин firing (прим.ред.)

<sup>14</sup> В иностранной литературе используется термин sintering (прим.ред.)

<sup>15</sup> В иностранной литературе используется термин solid state sintering (прим.ред.)

хорошо известно, что неоднородности могут серьезно препятствовать достижению высокой плотности и получению контролируемой микроструктуры изделия. Осознание этой проблемы привело к повышению внимания, уделяемого качеству порошка и коллоидным методам получения порошковых заготовок.

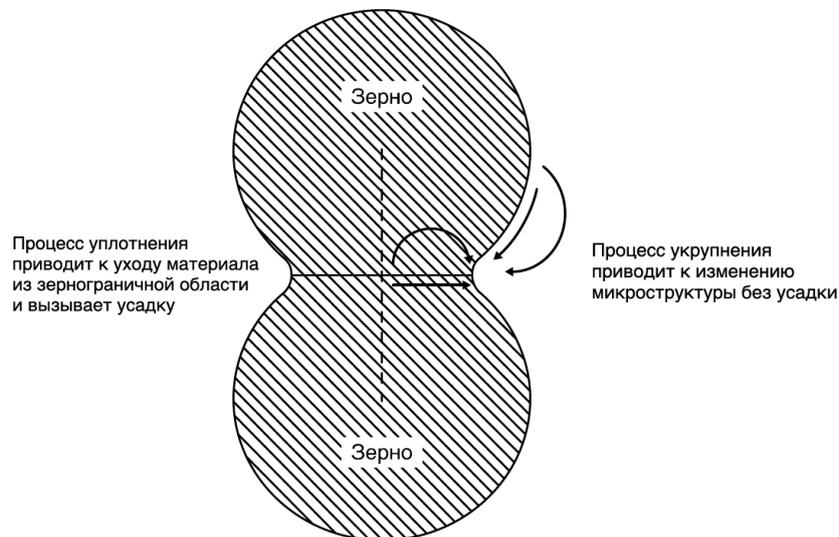


Рисунок 1.18. Схематическое изображение уплотняющих и не уплотняющих диффузионных процессов массопереноса, возникающих при спекании керамических порошков

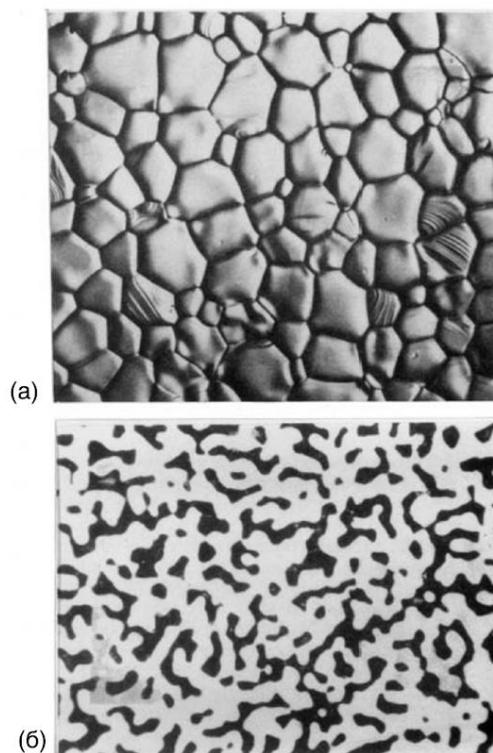


Рисунок 1.19. Поверхность образца из алюмооксидной керамики (а): во время спекания была удалена вся пористость, микроструктура состоит из кристаллических зерен и границ между ними. Поверхность образца кремния (б): спекание приводит к образованию непрерывной сетки из твердого материала – кремния (фаза белого цвета) и сетки пор (фаза черного цвета), изменение микроструктуры не сопровождается усадкой [90]

Основная сложность твердофазного спекания заключается в том, что процесс укрупнения может преобладать над уплотнением. В результате этого достижение высокой плотности при спекании существенно затрудняется. Это особенно характерно для соединений с сильной ковалентной связью (например,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ ). Одним из решений этой проблемы является использование добавок, образующих при температурах спекания небольшое количество жидкой фазы, располагающейся между зёрнами основной керамики. Этот метод называется *жидкофазным спеканием*<sup>16</sup>. При этом количество жидкой фазы должно быть достаточным для обеспечения диффузионного пути для эффективного массопереноса вещества с поверхности зёрен керамик в поры (вызывающего уплотнение), но недостаточным для самостоятельного заполнения имеющейся в заготовке пористости. Классическим примером использования метода жидкофазного спекания керамик является добавление 5–10 мас.%  $\text{MgO}$  к  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (рисунок 1.20). Наличие жидкой фазы еще больше усложняет процесс спекания, но преимущества такого метода могут быть существенными, о чем свидетельствует широкое использование жидкофазного спекания в промышленности. Другим решением проблемы недостаточного уплотнения при твердофазном или жидкофазном спекании является приложение к порошковой заготовке внешнего давления во время нагрева. Этот метод называется *спеканием под давлением*, хорошо известными примерами которого являются горячее прессование и горячее изостатическое прессование. Приложенное давление увеличивает движущую силу уплотнения без значительного влияния на скорость укрупнения. Однако общим недостатком спекания под давлением является увеличение стоимости изготовления изделий.

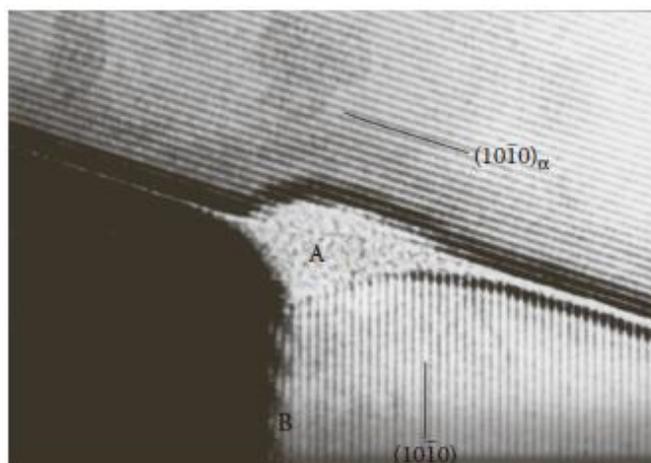


Рисунок 1.20. Микроструктура, полученная жидкофазным спеканием под давлением керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавкой  $\text{MgO}$ . Сплошная с стеклообразная фаза толщиной  $\sim 0,8$  нм разделяет кристаллические зёрна  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Еще одним видом спекания является *спекание по механизму вязкого течения*<sup>17</sup>. В этом случае вязкое стекло или жидкость, образующаяся при температуре спекания, течет под действием капиллярных сил, возникающих в каналах пор. Такое течение приводит к заполнению пор жидкостью. Относительно простым примером спекания по механизму вязкого течения является спекание пористой стеклянной заготовки (состоящей из частиц стекла). Более сложным примером является получение керамик на основе глины (например, фарфора) из смеси природного сырья. Химическая реакция взаимодействия компонент сырья, образование жидкости и ее вязкое течение в каналах пор приводят к образованию плотного керамического изделия, микроструктура которого после

<sup>16</sup> В иностранной литературе используется термин liquid-phase sintering (прим.ред.)

<sup>17</sup> В иностранной литературе используется термин viscous sintering (прим.ред.)

охлаждения состоит из кристаллических зерен и стеклообразных фаз. Этот довольно сложный случай спекания по механизму вязкого течения материалов на основе глины получил название *стеклования*<sup>18</sup>.

### 1.3.4. Микроструктура керамик

Как было показано ранее, микроструктура изделия в значительной степени зависит от методов его получения. Таким образом, исследование микроструктуры может служить проверкой качества выполнения технологических процессов производства керамик. Не менее важным является то обстоятельство, что исследование микроструктуры может свидетельствовать о необходимости внесения изменений в технологические процессы или их замены с целью получения желаемых характеристик изделия. Как было показано в предыдущем разделе, микроструктура керамик охватывает широкий диапазон. При твердофазном спекании, при котором вся пористость удаляется, формируется микроструктура, состоящая из кристаллических зерен, отделенных друг от друга границами зерен (рисунок 1.19а). Однако большая часть керамик, полученных методом твердофазного спекания, имеет некоторую остаточную пористость (рисунок 1.21). Использование жидкофазного спекания приводит к образованию дополнительной фазы на границах зерен. В зависимости от природы и количества жидкости зернограничная фаза может быть непрерывной, тем самым отделяя каждое зерно от соседних зерен (рисунок 1.20), или может быть прерывистой, например, располагаясь в областях стыков зерен.

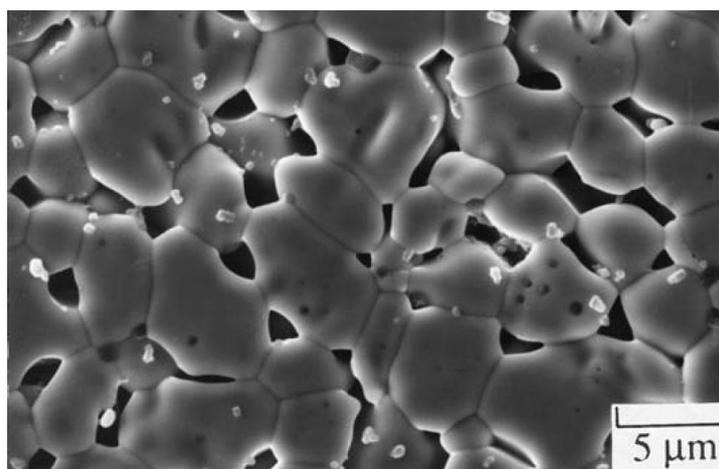


Рисунок 1.21. При неполном удалении пористости в условиях твердофазного спекания  $\text{CeO}_2$  микроструктура керамики состоит из пор, зерен и границ зерен

Как правило, техническая керамика, отвечающая строгим требованиям к свойствам, имеет относительно простую микроструктуру. Основной причиной для этого является то, что микроструктура в большей степени поддается контролю, когда система менее сложна. Однако даже для простых систем получение простой микроструктуры может оказаться сложной задачей. Для традиционных керамик на основе глины, для которых получаемые свойства часто менее важны, чем стоимость или форма изготавливаемого изделия, микроструктура может быть довольно сложной, как это показано на рисунке 1.22 для сантехнической керамики [91].

<sup>18</sup> В иностранной литературе используется термин vitrification (прим.ред.)

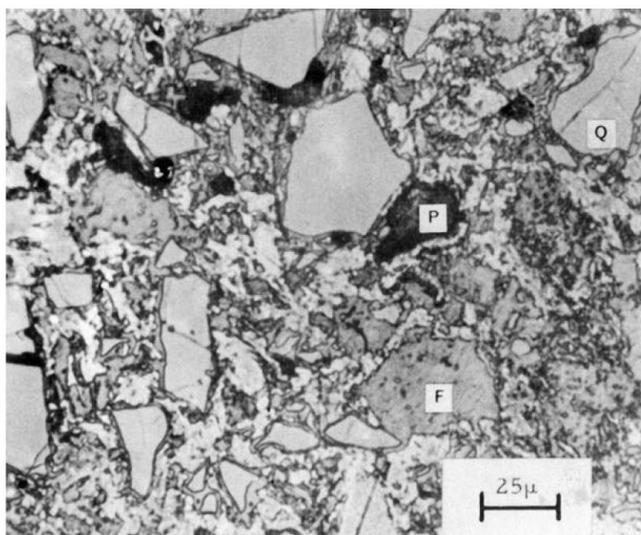


Рисунок 1.22. Микроструктура сантехнической керамики, полученной путем спекания смеси глины, полевого шпата и кварца. Микроструктура содержит некоторое количество остаточного полевого шпата (F), поры (P) и кварц (Q) [91]

Керамические композиты – это класс материалов, быстро развивающийся в последние годы из-за многообещающих свойств, демонстрируемых при высоких температурах эксплуатации (например, композиты для тепловых двигателей). Армирующая фаза (например, волокна SiC) добавляется в керамику (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) для повышения её прочности (то есть снижения хрупкости). Качество таких материалов определяется возможностью обеспечения упорядоченного распределения армирующей фазы в керамической матрице (см. рисунок 1.6).

Ранее были описаны последствия, к которым может привести недостаточное внимание к качеству порошка и изготовлению порошковой заготовки. Дефекты микроструктуры, снижающие свойства керамического изделия появляются именно на этой стадии технологического процесса. Довольно часто в порошковых заготовках встречаются большие пустоты и посторонние частицы, такие как пыль или осколки размоленной фурнитуры (напол). На микроструктуру могут оказывать влияние такие параметры порошка как гранулометрический состав, форма частиц, состав, наличие примесей. Примеси могут приводить к появлению небольшого количества жидкой фазы, способной провоцировать избирательный рост отдельных крупных зерен (рисунок 1.23). При этом достижение однородной мелкозернистой структуры оказывается невозможным. Также очень важна однородность упаковки частиц в порошковой заготовке. Как правило, любая неоднородность в порошковой заготовке приводит к развитию трещиноподобных пустот или крупных пор между относительно плотными участками керамики (рисунок 1.24).

В случае, если на стадии технологического процесса, предшествующей спеканию, были приняты надлежащие меры предосторожности, то на стадии спекания также должны быть предприняты определенные меры по обеспечению контроля микроструктуры.

Если получение керамики, обладающей высокой пористостью не является обговоренной целью, то целью спекания по умолчанию подразумевается достижение как можно более высокой плотности, как можно меньшего размера зерна и как можно более однородной микроструктуры. Недостаточный контроль условий спекания (например, температуры спекания, длительности выдержки на температуре спекания, скорости нагрева и атмосферы спекания) может привести к появлению дефектов и ускорению процесса укрупнения, что делает невозможным достижение желаемой микроструктуры. Спекание многих материалов (например, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, сегнетоэлектрической керамики на основе

свинца и  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) требует контроля атмосферы спекания для предотвращения процессов разложения или испарения.

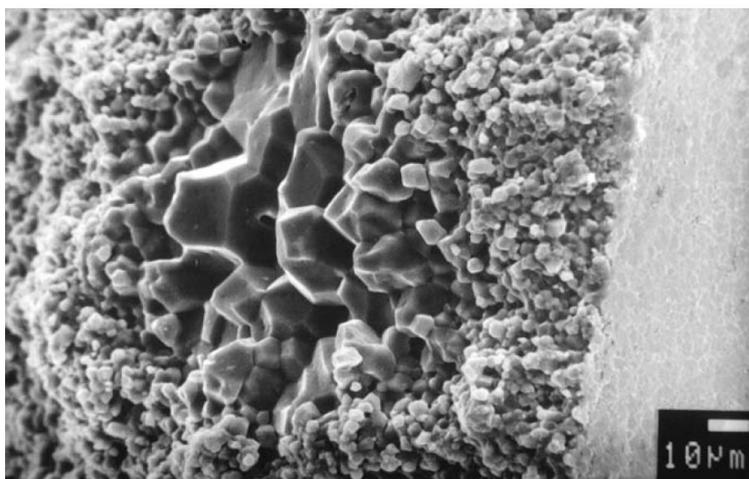


Рисунок 1.23. Крупнозернистая область горячепрессованного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вызванная наличием примесей в порошковой заготовке

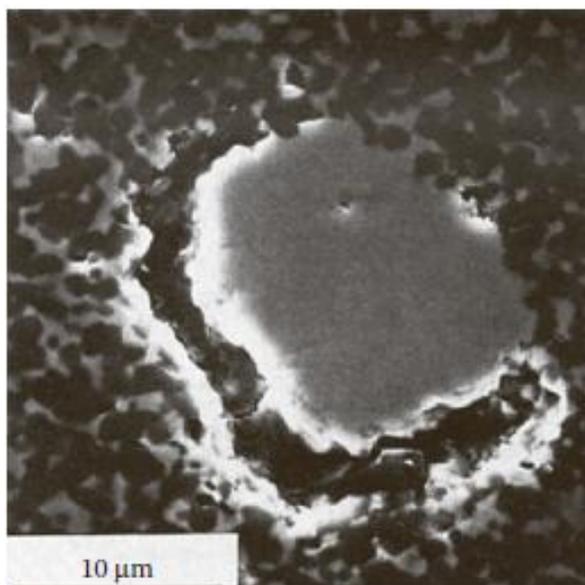


Рисунок 1.24. Трещиноподобная пустота, образовавшаяся во время спекания в результате уменьшения размеров агломерата  $\text{ZrO}_2$ , расположенного в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$

Большинство керамических материалов не являются однофазными. Для материала, состоящего из двух твердых фаз, общим требованием является равномерное распределение одной фазы в однородно упакованной матрице другой фазы. Для выполнения этого требования в керамике необходимо уделять пристальное внимание стадии перемешивания порошков и стадии получения порошковой заготовки. Последствия неравномерного перемешивания порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащего мелкие частицы  $\text{ZrO}_2$ , показаны на рисунке 1.25. Также как и в случае спекания однофазных керамик, стадии спекания многофазных керамик должно быть уделено пристальное внимание. Ключевым отличием здесь является возможность протекания химических реакций между фазами. Как было отмечено ранее, керамику на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  можно сделать более прочной (то есть менее хрупкой) за счет введения волокон  $\text{SiC}$ . Однако окисление волокон  $\text{SiC}$  приводит к образованию слоя  $\text{SiO}_2$  на их поверхности. Появившийся  $\text{SiO}_2$  может реагировать с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с образованием алюмосиликатов с

последующим снижением прочностных свойств волокон. Продолжительное воздействие кислорода на такую систему в конечном итоге приведет к исчезновению волокон. Таким образом, в данном случае ключевой задачей является контроль атмосферы спекания с целью предотвращения окисления волокон.

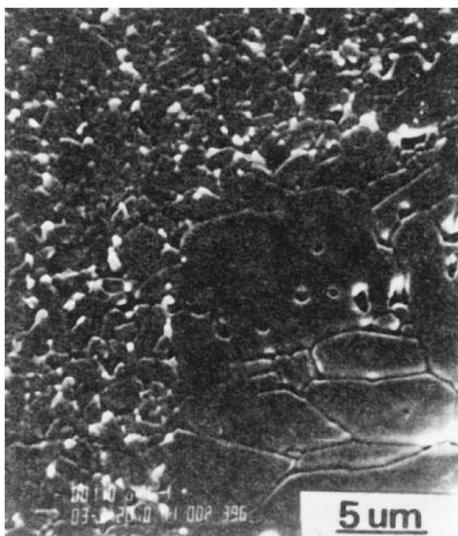


Рисунок 1.25. Неоднородное распределение мелких частиц  $ZrO_2$  (светлая фаза) в  $Al_2O_3$  (темная фаза) приводит к появлению области неконтролируемого роста зерна

Таким образом, несмотря на то, что основное внимание необходимо уделять стадии спекания, дефекты, возникающие на предшествующих стадиях, обычно не могут быть устранены спеканием. В большинстве случаев эти дефекты увеличиваются на стадии спекания. Как правило, свойства керамики контролируются микроструктурой (например, плотностью и размером зерен), но дефекты микроструктуры оказывают сильное влияние на прочностные свойства (например, механическую прочность, диэлектрическую прочность, стойкость к термическим ударам). Разрушение керамики практически всегда начинается в областях, имеющих физическую или химическую неоднородность. На рисунке 1.26 показан пример образования трещин в области, характеризующейся крупным зерном [92].

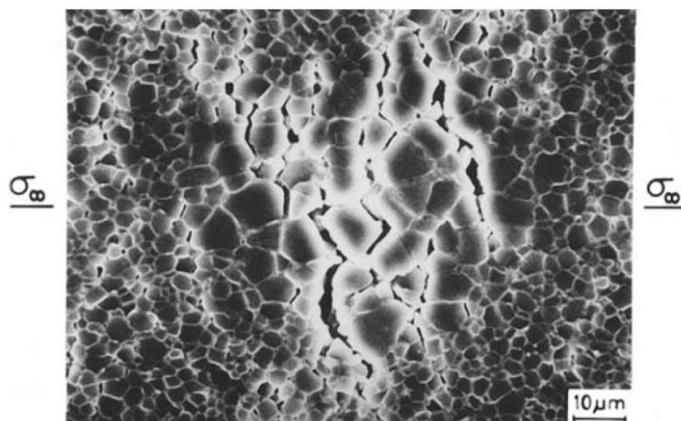


Рисунок 1.26. Зарождение трещин в области крупных зерен при деформации горячепрессованного  $Al_2O_3$

## 1.4. ПРИМЕР ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА: ПОЛУЧЕНИЕ $\text{TiO}_2$ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКА

Ранее были описаны преимущества, которые могут быть получены в результате тщательного контроля качества порошка и методов получения порошковой заготовки. Чтобы дополнительно проиллюстрировать эти преимущества, рассмотрим их на примере порошка  $\text{TiO}_2$ . Технологический процесс производства  $\text{TiO}_2$  называемый *традиционным способом* [93], кратко представлен на блок-схеме на рисунке 1.27а. Обычно коммерчески доступный порошок  $\text{TiO}_2$  смешивается с небольшим количеством добавок (например,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{BaCO}_3$ ), способствующих процессу спекания, и прокаливается в течение 10–20 часов при температуре  $\sim 900$  °С для того, чтобы добавки образовали с  $\text{TiO}_2$  твердый раствор. Прокаленный порошок смешивают с небольшим количеством связующего (для облегчения процесса уплотнения порошка) и измельчают в шаровой мельнице с целью разрушения агломератов. Измельченный порошок в виде суспензии помещают в сушильный аппарат (*распылительную сушку*). В процессе распылительной сушки получают высушенный порошок в виде агломератов сферической формы. После прессования порошок спекают в течение 10 ч при  $\sim 1400$  °С до получения керамики с плотностью  $\sim 93\%$  от теоретической плотности  $\text{TiO}_2$ . В технологическом процессе, предложенном Барринжером и Боуэном [89], из специально приготовленных порошков с контролируемыми характеристиками с помощью коллоидных методов получают порошковую заготовку с однородно упакованными частицами (например, аналогичными показанным на рисунке 1.27). Сокращенная блок-схема такого технологического процесса показана на рисунке 1.27б. Порошки получают путем контролируемого гидролиза тетраизопророксида титана (порошок I) или тетраэтоксид титана (порошок II). Частицы порошка почти сферические и моноразмерные. После промывки каждый порошок диспергируют в водном растворе для получения стабильной суспензии. Уплотнение суспензии осуществляется гравитационным или центробежным осаждением. Полученную заготовку сушат в вакууме и спекают в течение  $\sim 90$  мин при температурах 800 °С (для порошка I) или 1050 °С (для порошка II) до получения керамики с плотностью более 99% от теоретической.

В таблице 1.5 приведено сравнение двух описанных выше методов получения  $\text{TiO}_2$ . Как видно из таблицы 1.5, преимущества, достигнутые с использованием процесса Барринжера и Боуэна, весьма впечатляющие. Это значительное снижение температуры (на 350–600 °С) и времени спекания, получение более высокой плотности и гораздо меньший размер зерен. Кроме того, поскольку в этом процессе отсутствует стадия измельчения, и отсутствует необходимость введения связующего или спекающих добавок, то чистота изготовленной керамики будет значительно выше, чем у керамики, полученной традиционным способом.

Таким образом, эксперименты Барринжера и Боуэна четко демонстрируют существенные преимущества, которые могут быть достигнуты, когда качество порошка тщательно контролируется и упаковка получаемой порошковой заготовки является однородной, то есть, когда существенное внимание уделяется технологическим этапам, предшествующим спеканию. Однако этот метод изготовления в настоящее время не используется в тех областях промышленности, где важно массовое производство и низкая стоимость.

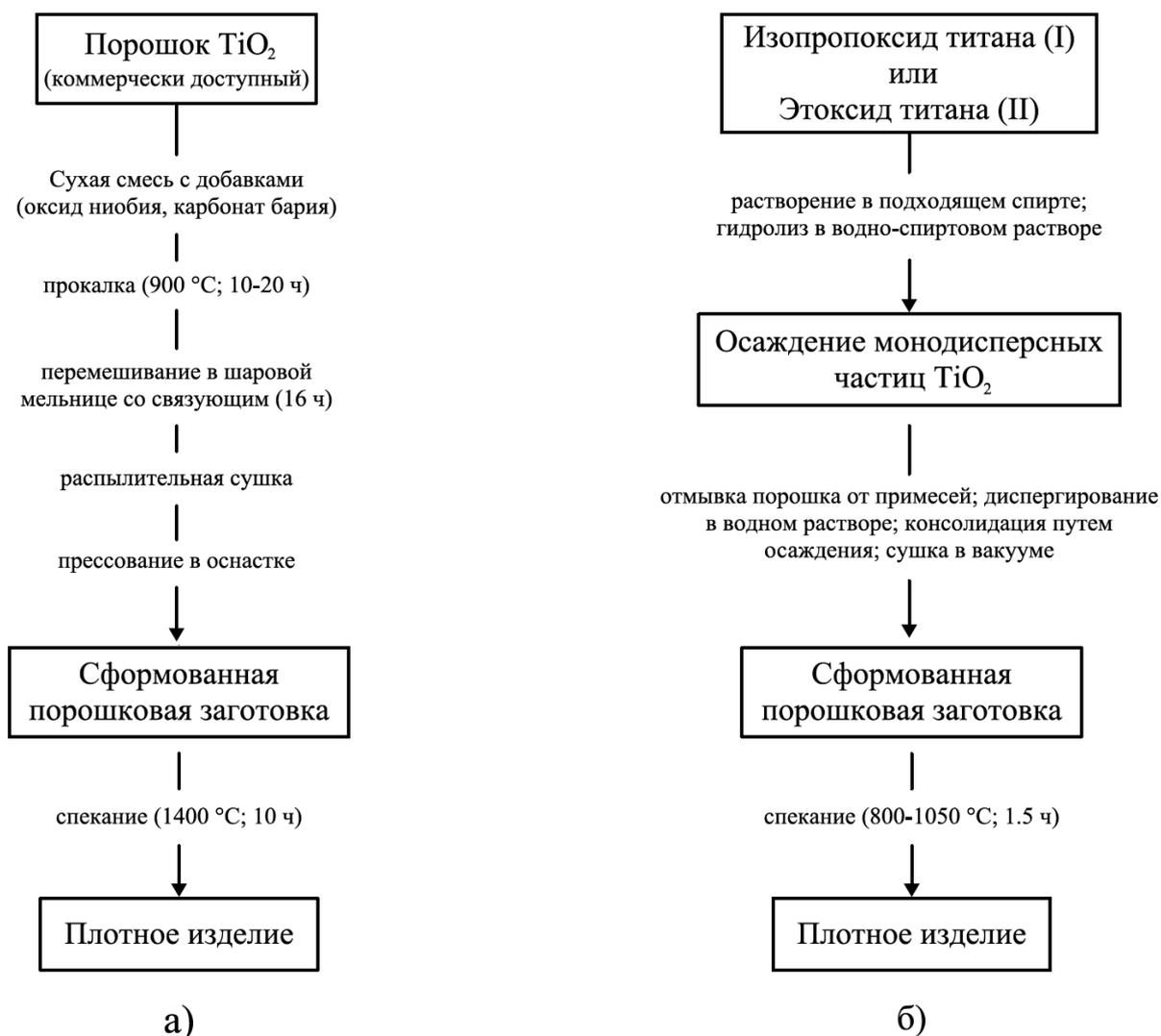


Рисунок 1.27. Блок-схема производства  $\text{TiO}_2$  (а) традиционным способом и (б) способом Барринжера и Боуэна [89]

Таблица 1.5

Сравнение технологических процессов получения  $\text{TiO}_2$  [93, 89]

Технологический параметр	Традиционный процесс	Процессе Барринжера и Боуэна
Размер частиц порошка, мкм	1	0,1 (порошок I) 0,4 (порошок II)
Температура спекания, °C	1400	800 (порошок I) 1050 (порошок II)
Время спекания, ч	10	1,5
Относительная плотность готового изделия, %	93	> 99
Размер зерен готового изделия, мкм	50 - 100	0,15 (порошок I) 1,2 (порошок II)

## 1.5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе в общих чертах были рассмотрены основные методы изготовления керамик. Безусловно, наиболее широко распространенным методом производства поликристаллической керамики является спекание порошков. Методы, основанные на растворах (например, золь-гель процесс), привлекают значительный исследовательский интерес, и ожидается, что их использование значительно расширится в будущем. Хотя процесс спекания порошков известен с древнейших времен, его использование для производства технической керамики с требуемой микроструктурой может быть сопряжено с серьезными трудностями. Каждый этап технологического процесса может привести к появлению дефектов микроструктуры и ухудшению свойств. По этой причине каждому этапу необходимо уделять особое внимание. Рассмотренный пример производства керамик из диоксида титана показывает огромные преимущества, которые могут быть достигнуты при тщательном контроле технологического процесса изготовления керамик.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

1.1. Прессовка из порошка кремния с плотностью 60% от теоретического значения нагревается в среде  $N_2$  с образованием нитрида кремния. Определите пористость реакционно связанного нитрида кремния, если реакция полностью произошла и внешние размеры прессовки не изменились.

1.2. Рассмотрим процесс образования композитов  $Al_2O_3/ZrO_2$  методом реакционного связывания оксида алюминия. Смесь измельченного порошка, состоящая из 45 об.% Al, 35 об.%  $Al_2O_3$  и 20 об.%  $ZrO_2$  (моноклинная фаза) прессуется до плотности 65% от теоретического значения (пористость 35%) и медленно нагревается для окисления Al перед этапом спекания. Определите пористость прессовки после стадии окисления, предполагая, что Al полностью окислен (окисление Al на стадии измельчения принято равным нулю). Определите величину относительной линейной усадки заготовки предполагая, что при спекании достигнута 100% плотность. Сформулируйте все сделанные при расчетах предположения.

Повторите расчеты для случая, когда 10 об.% Al окисляется на стадии измельчения, предполагая, что плотность заготовки имеет то же значение.

1.3. В одном из способов получения муллита с помощью процесса реакционного связывания оксида алюминия используется исходная смесь порошков Al и SiC. После измельчения смесь порошков уплотняют с образованием заготовки с плотностью  $\rho_0$ . Окисление заготовки приводит к образованию смеси  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , которая при более высоких температурах превращается в муллит. Если относительная плотность конечного изделия из муллита равна  $\rho$ , выведите условие нулевой усадки прессовки используя  $\rho_0$ ,  $\rho$  и объемные доли Al и SiC в исходной порошковой смеси ( $V_{Al}$  и  $V_{SiC}$ , соответственно). Предположим, что объемная доля исходных порошков, окисленных на стадии измельчения равна нулю. Покажите условие нулевой усадки на графике в координатах конечная плотность – плотности заготовки.

1.4. Повторите задание 1.3 при условии, что исходная смесь состоит из порошков Si и  $Al_2O_3$ .

1.5. Сравните технологические этапы изготовления плотных лент из  $BaTiO_3$  для двух следующих процессов:

- а. Окисление плотных слоев твердого металлического прекурсора, состоящего из Ва и Ti (см. [94]).
- б. Литье лент из суспензии порошка ВаTiO<sub>3</sub> (см. Главу 6).

1.6. Выведите уравнение (1.5) для высоты цилиндрической поры, пропитанной жидкостью.

1.7. Определите величину линейной и объемной усадки, наблюдаемую при высушивании и спекании геля, содержащего 5 об.% твердых частиц, если высушенный гель и спеченный гель имеют содержание твердых частиц (относительную плотность) 50% и 100%, соответственно. Сравните рассчитанные значения с оценкой, приведенной на рисунке 1.11.

1.8. Предполагая, что поликарбосилан состоит из равного количества двух структурных компонент, указанных в формуле (1.9), дающих при пиролизе SiC, оцените выход керамики (в мас.%) при пиролизе.

1.9. Взяв 1 см<sup>3</sup> поликарбосилана плотностью ~ 1,2 г/см<sup>3</sup>, оцените объем SiC, образовавшегося при пиролизе, если выход керамики составляет 60 мас.%.

1.10. Обсудите ключевые факторы, связанные с использованием прекерамических полимеров для следующих областей применения:

- а. Производство высокопрочных керамических волокон.
- б. Связующее для порошковых заготовок.
- в. Формирование мелких частиц армирующей фазы в керамических композитах.
- г. Производство тонких керамических пленок.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 1

1. Kenney, G. B.; Bowen, H. K. Am. Ceram Soc. Bull. 1983, Vol. 62 (5), 590.
2. Pierson, H. O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology, and Applications; Noyes: Park Ridge, NJ, 1992.
3. Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications; Hitchman, M. L., Jensen, K. F. eds.; Academic Press: London, 1993.
4. Ohring, M. The Materials Science of Thin Films; Academic Press: San Diego, CA, 1992.
5. Schuegraf, K. L. Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques: Principles, Methods, Equipment, and Techniques; Noyes: Park Ridge, NJ, 1998.
6. Sherman, A. Chemical Vapor Deposition for Microelectronics; Noyes: Park Ridge, NJ, 1987.
7. Microelectronics Processing: Chemical Engineering Aspects; Hess, D. W., Jensen, K.F. eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1989.
8. Galasso, F. S. Chemical Vapor Deposited Materials; CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.
9. Hess, D. W.; Jensen, K. F.; Anderson, T. J. Rev. Chem. Eng. 1985, Vol. 3 (2), 130.
10. Aardahl, C. L.; Rogers, J. W., Jr. Inorganic Reactions and Methods; Atwood, J. D. ed.; Wiley-VCH: New York, 1999, Vol. 18, pp. 83–103.
11. Spear, K. E. J. Am. Ceram. Soc. 1989, Vol. 72 (2), 171.
12. Stinton, D. P.; Besmann, T. M.; Lowder, R. A. Am. Ceram. Soc. Bull. 1988, Vol. 67 (2), 350.
13. Lamicq, P. J.; Bernhart, G. A.; Dauchier, M. M.; Mace, J. G. Am. Ceram. Soc. Bull. 1986, Vol. 65 (2), 336.

14. Newkirk, M. S.; Urquhart, A. W.; Zwicker, H. R.; Breval, E. J. *Mater. Res.* 1986, Vol. 1 (1), 81.
15. Newkirk, M. S.; Leshner, H. D.; White, D. R.; Kennedy, C. R.; Urquhart, A. W.; Claar, T. D. *Ceram. Eng. Sci., Proc.* 1987, Vol. 8 (7,8), 879.
16. Claussen, N.; Urquhart, A. W. *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*; Cahn, R. W. ed.; Pergamon: Oxford, U.K., 1990, Supplementary Vol. 2, pp. 1111–1115.
17. Urquhart, A. W. *Engineered Materials Handbook. Ceramics and Glasses*; ASM International, 1991, Vol. 4, pp. 232–235.
18. Antolin, S.; Nagelberg, A. S.; Creber, D. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75 (2), 447.
19. Nagelberg, A. S.; Antolin, A.; Urquhart, A. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75 (2), 455.
20. Washburn, M. E.; Coblenz, W. S. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988, Vol. 67 (2), 356.
21. Haggerty, J. S.; Chiang, Y.-M. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990, Vol. 11 (7–8), 757.
22. Moulson, A. J. *J. Mater. Sci.* 1979, 14, 1017.
23. Claussen, N.; Le, T.; Wu, S. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1989, 5, 29.
24. Claussen, N.; Wu, S.; Holz, D. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1994, 14, 97.
25. Wu, S.; Holz, D.; Claussen, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76 (4), 970.
26. Holz, D.; Wu, S.; Scheppokat, S.; Claussen, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77 (10), 2509.
27. Claussen, N.; Janssen, R.; Holz, D. *J. Ceram. Soc. Japan.* 1995, Vol. 103 (8), 1.
28. Wu, S.; Claussen, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74 (10), 2460.
29. Wu, S.; Claussen, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77 (11), 2898.
30. Sandhage, K. H. U. S. Patent No. 5,318,725, June 7, 1994, U. S. Patent No. 5,447,291, Sept. 5, 1995.
31. Schmutzler, H. J.; Sandhage, K. H. *Metall. Trans. B.* 1995, Vol. 26B, 135.
32. Schmutzler, H. J.; Sandhage, K. H.; Nava, J. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79 (6), 1575.
33. Ward, G. A.; Sandhage, K. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80 (6), 1508.
34. Allameh, S. M.; Sandhage, K. H. *J. Mater. Res.* 1998, Vol. 13 (5), 1271.
35. Kumar, P.; Sandhage, K. H. *J. Mater. Res.* 1998, Vol. 13 (12), 3423.
36. Forrest, C. W.; Kennedy, P.; Shennan, J. V. *Special Ceramics.* 1972, Vol. 5, 99.
37. Kennedy, P. *Non-Oxide Technical and Engineering Ceramics*; Hampshire, S. Ed.; Elsevier: New York, 1986, pp. 301–317.
38. Sawyer, G. R.; Page, T. F. *J. Mater. Sci.* 1978, 13, 885. 39. Ness, J. N.; Page, T. F. *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 1377.
39. Ness, J. N.; Page, T. F. *J. Mater. Sci.* 1986, 21, 1377.
40. Larsen, D. C.; Adams, J. W. Report # AFWAL-TR-83-4141; Wright Laboratory: Wright-Patterson AFB, OH, April 1984.
41. Messner, R. P.; Chiang, Y.-M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73 (5), 1193.
42. Singh, M.; Levine, S. R. NASA-TM-107001; 1995.
43. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science.* Academic Press, Inc.: New York, 1990.
44. *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*; Klein, L. C. ed.; Noyes: Park Ridge, NJ, 1988.
45. Zelinski, B. J. J.; Uhlmann, D. R. *J. Phys. Chem. Solids.* 1984, Vol. 45, 1069.
46. *Materials Research Society Symposium Proceedings: Better Ceramics Through Chemistry*; Materials Research Society: Pittsburgh, PA.
47. American Ceramic Society. *Ceram. Trans*; 1995, Vol. 55, 1998, Vol. 81.
48. Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* 1989, Vol. 109, 171.
49. Scherer, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73 (1), 3.
50. Zarzycki, J.; Prassas, M.; Phalippou, J. *J. Mater. Sci.* 1982, Vol. 17, 3371.

51. Hench, L. L. *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1986, pp. 52–64.
52. Kistler, S. S. *J. Phys. Chem.* 1932, Vol. 36, 52.
53. Tewari, P. H.; Hunt, A. J.; Lofftus, K. D. *Mater. Lett.* 1985, Vol. 3 (9,10), 363.
54. Jenkins, G. M.; Kawamura, K. *Polymer Carbons–Carbon Fiber, Glass and Char*; Cambridge Univ. Press: London, 1976.
55. Chantrell, P. G.; Popper, P. *Special Ceramics 1964*; Popper, P. ed.; Academic Press: New York, 1965, pp. 87–103.
56. Yajima, S.; Hayashi, J.; Omori, M.; Okamura, K. *Nature.* 1976, Vol. 261, 683.
57. Rice, R. W. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1983, Vol. 62 (8), 889.
58. Wynne, K. J.; Rice, R. W. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1984, Vol. 14, 297.
59. Baney, R.; Chandra, G. *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1985, Vol. 13, 312.
60. Pouskouleli, G. *Ceram. Int.* 1989, Vol. 15, 213.
61. Toreki, W. *Polymer News.* 1991, Vol. 16, 6.
62. *Inorganic and Organometallic Polymers*, ACS Symposium Series; Zeldin, M., Wynne, K. J., Allcock, H. R. eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1988, Vol. 360.
63. Laine, R. M.; Babonneau, F. *Chem. Mater.* 1993, Vol. 5 (3), 260.
64. Yajima, S. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1983, Vol. 62 (8), 893.
65. Yajima, S.; Iwai, T.; Yamamura, T.; Okamura, K.; Hasegawa, Y. *J. Mater. Sci.* 1981, Vol. 16, 1349.
66. Mai, Y.-W. *Compos. Sci. Technol.* 1994, Vol. 51, 124.
67. Zhang, Z.-F.; Babonneau, F.; Laine, R. M.; Mu, Y.; Harrod, J. F.; Rahn, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74 (3), 670.
68. Zhang, Z.-F.; Scotto, C. S.; Laine, R. M. *J. Mater. Chem.* 1998, Vol. 8, 2715.
69. Seyferth, D.; Wiseman, G. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67 (7), C-132.
70. Laine, R. M.; Babonneau, F.; Blowhowiak, K. Y.; Kennish, R. A.; Rahn, J. A.; Exarhos, G. J.; Waldner, K. J. *Am. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 78 (1), 137.
71. Legrow, G. E.; Lim, T. F.; Lipowitz, J.; Reaach, R. S. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987, Vol. 66 (2), 363.
72. He, J.; Scarlete, M.; Harrod, J. E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 78 (11), 3009.
73. Paine, R. T.; Narula, C. K. *Chem. Rev.* 1990, Vol. 90, 73.
74. Seyferth, D.; Plenio, H. J. *Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73 (7), 2131.
75. Rees, W. R., Jr.; Seyferth, D. J. *Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71 (4), C-196.
76. Schwartz, K. B.; Rowcliffe, D. J.; Blum, Y. D. *Adv. Ceram. Mater.* 1988, Vol. 3, 320.
77. Schwab, S. T.; Blanchard-Ardid, C. R. *Better Ceramics Through Chemistry III*; Brinker, C. J., Clark, D. E., Ulrich, D. R. eds. ; 1989, Vol. 121, 345.
78. Mohr, D. L.; Desai, P.; Starr, T. L. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 1990, Vol. 11, 920.
79. Mucalo, M. R.; Milestone, N. B.; Vickridge, I. C.; Swain, M. V. *J. Mater. Sci.* 1994, Vol. 29, 4487.
80. *The Handbook of Glass Manufacture*; 3rd ed.; Tooley, F. V. (ed.); Ashlee Publishing Co.: New York, 1984, Vol. 1 and 2.
81. *Advances in Ceramics. Commercial Glasses*; Boyd, D. C., McDowell, J. F. eds.; The American Ceramic Society: Westerville, OH, 1986, Vol. 18.
82. Varshneya, A. K. *Fundamentals of Inorganic Glasses*; Academic Press: San Diego, CA, 1994, Chap. 20.
83. *Glass: Science and Technology*; Uhlmann, D. R., Kreidl, N. J. eds.; Academic Press: San Diego, CA, 1983, Vol. 1 Vol. 2, Pt. 1.
84. McMillan, P. W. *Glass Ceramics*; 2nd ed.; Academic Press: New York, 1979.
85. Grossman, D. G. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J. ed.; The MIT Press: Cambridge, Massachusetts, 1990, pp. 170–176.
86. Matijevic, E. *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; John Wiley: New York, 1984, pp. 334–352.

87. Zhou, Y. C.; Rahaman, M. N. J. *Mater. Res.* 1993, Vol. 8 (7), 1680.
88. Lange, F. F. J. *Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72 (1), 3.
89. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. J. *Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 85 (12), C-199; *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1982, 61, 336.
90. Brook, R. J. *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J. ed.; The MIT Press: Cambridge, Massachusetts, 1990, pp. 1–8.
91. Chu, G. P. K. *Ceramic Microstructures*; Fulrath, R. M., Pask, J. A. eds.; John Wiley: New York, 1968, p. 833.
92. Dalglish, B. J.; Evans, A. G. J. *Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68 (1), 44.
93. Yan, M. F.; Rhodes, W. W. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1984, Vol. 63 (12), 1484.
94. Schmutzler, H. I. J. *Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 721.

## 2. СИНТЕЗ ПОРОШКОВ

### 2.1. ВВЕДЕНИЕ

Как было показано в Главе 1, характеристики порошка оказывают существенное влияние на результат его последующей обработки, такой как формование порошковой заготовки и ее спекание с целью получения желаемой микроструктуры. Таким образом, синтез порошка является очень важным этапом в технологии изготовления керамики. В этой главе сначала в общих чертах будут определены желаемые характеристики, которыми должен обладать порошок, пригодный для производства керамик, а затем будут рассмотрены некоторые из основных методов синтеза керамических порошков. На практике выбор метода синтеза порошка зависит от стоимости производства и возможности обеспечения определенного набора желаемых характеристик порошка. Для удобства методы синтеза разделены на две категории: механические и химические. Синтез порошка химическими методами является областью керамической технологии, привлекающей наибольший интерес исследователей и претерпевшей значительные изменения за последние 25 лет. Дальнейшие успехи керамической технологии ожидаются именно в этой области.

### 2.2. ЖЕЛАЕМЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКА

К традиционной керамике, как правило, предъявляются менее специфические требования, чем к технической керамике. Такие керамики могут быть химически неоднородными и иметь сложную микроструктуру. Также, в отличие от технической керамики, во время спекания традиционных керамик зачастую необходимо обеспечение условий для протекания химической реакции между компонентами порошка. Таким образом, исходные материалы для традиционных керамик состоят из смесей порошков с определенной реакционной способностью. Например, исходные порошки для фарфоровых изоляторов обычно представляют собой смесь глины (~ 50 мас.%), полевого шпата (~ 25 мас.%) и кремнезема (~ 25 мас.%). Для хорошей химической реактивности желателен мелкий размер частиц. Выбор порошков также должен быть таким, чтобы обеспечить достаточно высокую плотность упаковки, которая служит для ограничения усадки и коробления в процессе спекания. Глины формируют основной компонент исходной смеси порошков с мелким размером частиц для большинства традиционных керамик. Как правило, для традиционных керамик используются недорогие способы приготовления порошка.

Технические керамики должны соответствовать весьма специфическим требованиям к свойствам, поэтому их химический состав и микроструктура должны тщательно контролироваться. Необходимо внимательно следить за качеством исходных порошков. Для керамик важными характеристиками порошка являются размер частиц, распределение частиц по размерам, форма частиц, наличие агломератов, химический и фазовый состав. Также важны структура и химия поверхности частиц.

Размер частиц, их распределение по размеру, наличие и форма агломератов оказывают существенное влияние как на консолидацию порошка, так и на микроструктуру спеченной керамики. Размер частиц порошка, превышающий ~ 1 мкм, обычно исключает использование методов коллоидного осаждения, поскольку время

оседания таких частиц слишком мало. Однако наиболее существенное влияние размер частиц порошка оказывает на кинетику его спекания. Как будет показано позже, скорость, с которой компакт уплотняется, существенно возрастает с уменьшением размера частиц. Обычно, при отсутствии влияния прочих негативных факторов во время спекания, использование порошков с размером частиц менее  $\sim 1$  мкм позволяет достичь высокой плотности керамики в течение разумного времени (например, нескольких часов).

Использование порошков с широким распределением частиц по размерам (*полидисперсных* порошков) в определенных случаях позволяет добиться более высокой плотности упаковки частиц (более высокой начальной плотности прессовки), однако это преимущество обычно нивелируется существенными трудностями в контроле микроструктуры во время спекания. Проблема состоит в том, что крупные частицы – крупные зерна в структуре керамики, начинают расти за счет более мелких зерен, что делает невозможным достижение высокой плотности с контролируемым размером зерна. Использование порошков с узким распределением частиц по размерам (то есть почти монодисперсные порошки) позволяет лучше контролировать микроструктуру. Сферическая или равноосная форма частиц порошка является наиболее удобной для получения прессовки с высокой плотностью.

Агломераты приводят к неравномерному распределению плотности упаковки частиц порошка в прессовке, что, в свою очередь, приводит к неоднородному спеканию различных областей прессовки. Неоднородность спекания вызвана различием в скоростях усадки областей, имеющих разную начальную плотность. Это может привести к серьезным проблемам, таким как возникновение крупных пор и трещиноподобных пустот в спеченной керамике (см. рисунок 1.24). Кроме того, скорость уплотнения мелкого, но агломерированного порошка приблизительно равна скорости уплотнения крупного порошка с размером частиц, эквивалентным размеру агломератов. Следовательно, наличие в порошке агломератов накладывает серьезные ограничения на его использование в случае, когда требуется получение керамик, обладающих высокой плотностью и мелкозернистой структурой.

Агломераты подразделяются на два типа: *мягкие* агломераты, в которых частицы удерживаются вместе слабыми силами Ван-дер-ваальса, и *твердые* агломераты, в которых частицы химически связаны друг с другом посредством сильных связей. Идеальной ситуацией является полное предотвращение агломерации в порошке. Однако на практике чаще всего это невозможно. В таком случае предпочтительнее иметь дело с мягкими агломератами. Мягкие агломераты можно относительно легко разрушить механическими способами (например, прессованием или размолом) или диспергированием в жидкости. Разрушить твердые агломераты нелегко, поэтому следует проводить дополнительную работу по их удалению из порошка.

Примеси, загрязняющие поверхность частиц порошка, могут оказывать существенное влияние на процесс диспергирования порошка в жидкости, но наиболее серьезные последствия они могут вызывать на стадии спекания. Наличие примесей может приводить к образованию небольшого количества жидкой фазы и провоцировать аномальный рост зерен (рисунок 1.23) при спекании. В этом случае достижение однородной мелкозернистой структуры невозможно. Источником проблем также могут быть химические реакции между различными фазами исходной порошковой смеси. Поэтому предпочтительнее, чтобы во время спекания химические реакции в порошке не происходили. Для некоторых материалов полиморфное превращение между различными кристаллическими структурами также может быть источником серьезных трудностей. Типичным примером является материал на основе  $ZrO_2$ , для которого растрескивание при охлаждении, вследствие перехода  $ZrO_2$  из высокотемпературной тетрагональной фазы в

низкотемпературную моноклинную с увеличением размера кристаллической решетки, является серьезной проблемой. Необратимый полиморфный переход из  $\gamma$ -фазы в  $\alpha$ -фазу  $Al_2O_3$  при спекании приводит к быстрому росту зерен и существенному замедлению скорости уплотнения.

Желаемые характеристики порошка, используемого для изготовления технической керамики могут быть обобщены в виде таблицы (таблица 2.1).

Таблица 2.1

**Желаемые характеристики порошка для получения технической керамики**

Характеристика порошка	Желаемое свойство
Размер частицы	Субмикронный – менее 1 мкм
Распределение частиц по размерам	Узкое или монодисперсное
Форма частицы	Сферическая или равноосная
Степень агломерации	Не агломерированный или слабо агломерированный
Химический состав	Высокая чистота (отсутствие примесей)
Фазовый состав	Однофазный

### 2.3. МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКА

Существует множество методов синтеза керамических порошков, в этой книге они разделены на две категории: механические и химические. Механические методы обычно применяются для изготовления из природного сырья порошков, используемых в дальнейшем для создания керамик традиционными методами спекания. Получение порошка механическими методами – хорошо изученная область керамической технологии и возможности для новых разработок здесь довольно ограничены. Однако получение тонкодисперсных порошков некоторых перспективных керамических материалов механическими методами, включающими высокоскоростное измельчение, в последние годы вызывает значительный интерес.

Химические методы обычно используются для синтеза порошков, используемых для получения технических керамик. Сырьем выступают синтетические материалы или природное сырье, подвергнутое значительной степени химической очистки. Некоторые из методов, классифицированных как химические, включают в себя этап механического измельчения, как часть процесса. Стадия измельчения обычно необходима для разрушения агломератов и для получения желаемых характеристик порошка, таких как средний размер частиц и распределение частиц по размерам. Получение порошка химическими методами – это область керамической технологии, в которой за последние 25 лет появилось несколько важных разработок, и существует потенциал для их развития в будущем. В таблице 2.2 приведены сводные данные о распространенных методах получения керамических порошков.

## 2.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА МЕХАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

### 2.4.1. Измельчение

Процесс, в котором мелкие частицы формируются путем уменьшения размера более крупных с помощью механического воздействия, обычно называют *измельчением*. Этот процесс включает в себя такие операции, как дробление, измельчение и тонкий размол. Для традиционных керамик на основе глины, такие машины, как щековые, вращательные и конусные дробилки, используются для грубого уменьшения размера добываемого сырья с целью получения частиц размером от 0,1 до 1 мм. Оборудование и процессы, связанные с получением таких крупных частиц, подробно описаны в работах [1-3]. Здесь мы будем предполагать, что имеем порошок с начальным размером частиц менее 1 мм, и рассмотрим процессы, применимые к нему для получения мелкодисперсного порошка. Наиболее распространенный способ достижения такого уменьшения размера частиц – размол. Можно использовать одну или несколько мельниц, в том числе валковые мельницы с высокой степенью сжатия, струйные мельницы (также называемые мельницами струйной энергии) и шаровые мельницы [3, 4]. Шаровые мельницы подразделяются на различные типы в зависимости от метода, используемого для передачи движения шарам (например, барабанные, вибрационные и перемешивающие).

Для дальнейшего обсуждения определим термин «*эффективность потребления энергии*» метода измельчения, как отношение вновь созданной площади поверхности, к общей поданной механической энергии. *Скорость измельчения* определим как величину, равную площади вновь созданной поверхности, на единицу массы частиц за единицу времени. Очевидно, что есть связь между этими двумя терминами. Способ измельчения, имеющий высокую эффективность потребления энергии, также будет иметь высокую скорость измельчения, так что достижение заданного размера частиц займет более короткое время. Далее рассмотрим вопрос о влиянии различных факторов на скорость измельчения.

Таблица 2.2

Способы получения керамических порошков

Метод получения порошка	Достоинства	Недостатки
Механический		
Измельчение	Низкая стоимость, широкое применение	Ограничение по чистоте, ограничение по однородности, большой размер частиц
Механохимический синтез	Малый размер частиц, применим для неоксидных порошков, низкие температуры синтеза	Ограничение по чистоте, ограничение по однородности
Химический		
Твердофазная реакция Разложение, реакция между твердыми веществами	Низкая стоимость, простота аппаратуры	Наличие агломератов, ограничение по однородности для многокомпонентных порошков
Жидкие растворы Осаждение или со-осаждение; испарение растворителя	Высокая чистота, малый размер частиц, контроль состава, химическая	Высокая стоимость, ограниченная применимость для неоксидной керамики,

Метод получения порошка	Достоинства	Недостатки
(распылительная сушка, спрей-пиролиз (пиролиз аэрозолей), сублимационная сушка); гелевые процессы (золь-гель, метод Печини, цитратный метод, глицин-нитратный метод)	однородность	наличие агломератов.
Реакции в неводных растворах	Высокая чистота, малый размер частиц	Ограничение по синтезу неоксидной керамики
Парофазная реакция Газо-твердофазная реакция Газо-жидкостная реакция	Низкая стоимость при синтезе крупных частиц  Высокая чистота, малый размер частиц	Низкая чистота, высокая стоимость при синтезе мелких порошков  Высокая стоимость, ограниченная применимость
Реакция между газами	Высокая чистота, малый размер частиц, низкая стоимость для синтеза оксидов	Высокая стоимость при синтезе неоксидной керамики, наличие агломератов

В процессе размола в точках контакта частиц порошка с мелющими телами (или с другими частицами) возникают механические напряжения. Механические напряжения приводят к пластической и упругой деформации и, если напряжение превышает предельную прочность частицы, к её разрушению. Механическая энергия, приходящаяся на частицу, расходуется не только на создание новых поверхностей, но также на запуск других физических изменений в частице (например, упругой деформации, повышения температуры и внесения дефектов в кристаллическую решетку частицы). Также могут происходить и изменения химических свойств частиц (в первую очередь свойств поверхности), особенно после продолжительного или очень интенсивного измельчения. Следовательно, *эффективность потребления энергии* в процессе размола может быть довольно низкой: от менее чем 20% для измельчения, создаваемого силами сжатия, до менее чем 5% для измельчения, создаваемого ударным воздействием. На рисунке 2.1 обобщены механизмы напряжений и диапазон размеров частиц, достигаемый в различных типах мельниц.

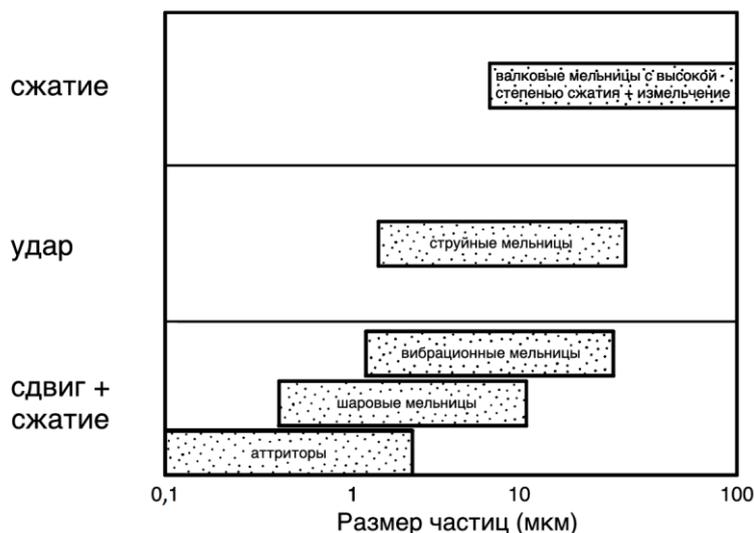


Рисунок 2.1. Диапазон размеров частиц, достигаемых в мельницах различных типов [4]

#### 2.4.1.1. Валковые мельницы с высокой степенью сжатия

В валковой мельнице с высокой степенью сжатия материал подвергается нагружению между двумя валками. В принципе, процесс похож на обычную валковую мельницу, но контактное давление значительно выше (в диапазоне 100–300 МПа). Крупные частицы измельчаются и уплотняются. Следовательно, для получения мелкодисперсного порошка этот процесс должен использоваться в сочетании с другим процессом измельчения, например, с использованием шаровой мельницы. Хотя этот способ не подходит для получения частиц размером менее  $\sim 10$  мкм, он имеет два существенных преимущества. Во-первых, *эффективность потребления энергии* довольно высокая, так как механическая энергия, подаваемая на ролики, расходуется непосредственно на измельчение частиц. При производстве частиц одинакового размера из крупных частиц, использование высокоэнергетической валковой мельницы в сочетании с шаровой мельницей более эффективно, чем использование одной шаровой мельницы. Второе преимущество состоит в том, что, поскольку только небольшое количество материала контактирует с валками, их износ может быть довольно низким (например, намного ниже, чем при измельчении в шаровой мельнице).

#### 2.4.1.2. Струйные мельницы

Струйные мельницы изготавливаются в различном исполнении. Как правило, операция размола состоит из взаимодействия одного или нескольких высокоскоростных потоков газа, несущих крупные частицы порошка, с другим высокоскоростным потоком (мельющий поток). Разрушение частиц порошка происходит при их столкновении в потоках газа. В некоторых конструкциях измельчение достигается путем столкновения потока частиц со стенкой внутри мельницы (неподвижной или подвижной). Размолотые частицы покидают мельницу и собираются в циклонной камере снаружи мельницы. В качестве газа для создания высокоскоростного потока обычно используют сжатый воздух, а для уменьшения окисления некоторых неоксидных материалов (например, Si) могут использоваться инертные газы, такие как азот или аргон. Средний размер частиц и гранулометрический состав измельченного порошка зависит от ряда факторов, включая размер, распределение по размерам, твердость и пластичность частиц исходного порошка, давление, при котором вводится газ, размеры камеры измельчения и применения классификации частиц.

В некоторые конструкции струйной мельницы включены несколько сопел для впуска газа, чтобы обеспечить множественные столкновения между частицами, тем самым улучшая процесс измельчения. В некоторых случаях поток частиц может использоваться для их классификации в камере измельчения. Частицы исходного порошка остаются в зоне измельчения до тех пор, пока они не уменьшатся до определенного размера, а затем удаляются из размольной камеры. Преимущество струйных мельниц состоит в том, что в сочетании с устройством классификации частиц, они обеспечивают быстрый способ получения монодисперсного порошка (с размером частиц до  $\sim 1$  мкм). Еще одним преимуществом струйных мельниц является то, что существуют такие их конструкции, в которых частицы порошка не взаимодействуют с поверхностями размольной камеры, что позволяет избежать загрязнения порошка продуктами намола мельницы.

#### 2.4.1.3. Шаровые мельницы

Описанные выше струйные и валковые мельницы измельчают порошок без использования мелющих тел. В мельницах, в которых используются мелющие тела (шары или стержни), измельчение происходит путем приложения к частицам порошка

сжимающих, ударных и сдвиговых нагрузок, передаваемых движущимися мелющими телами. Использование стержней в качестве мелющих тел не подходит для производства тонкодисперсных порошков, тогда как размол с использованием шаров пригоден для получения порошка с размером частиц от  $\sim 10$  мкм до доли микрона. Шаровый размол подходит для мокрого или сухого измельчения.

Шаровый размол – довольно сложный процесс, который не поддается строгому теоретическому анализу. Скорость измельчения зависит от ряда факторов, включая параметры мельницы, свойства мелющих тел и свойства измельчаемых частиц [3]. Как правило, шаровые мельницы, работающие на низких скоростях вращения, имеют шары большого размера, потому что большая часть механической энергии, передаваемой частицам порошка в этих условиях, определяется потенциальной энергией шаров. Те мельницы, которые работают на высоких скоростях вращения, имеют шары малого размера, потому что в этом случае большая часть энергии, передаваемой частицам порошка, определяется кинетической энергией шаров. При фиксированном размере предпочтительнее шары из материалов с большей плотностью. Однако на практике выбор размольных тел обычно ограничен их стоимостью.

Размер размольных тел является важным фактором. Мелкие мелющие тела обычно лучше, чем большие. Количество шаров для заданного объема увеличивается обратно пропорционально кубу их радиуса. Предполагая, что скорость измельчения зависит от количества точек контакта между шариками и порошком, а также, что количество точек контакта зависит от площади поверхности шаров, скорость измельчения будет обратно пропорциональна радиусу шаров. Однако, шары для размола не должны быть слишком маленькими, поскольку они должны передавать частицам порошка достаточную для их разрушения энергию.

Скорость измельчения также зависит от размера частиц порошка. Скорость измельчения падает с уменьшением размера частиц, и при достижении размера  $\sim 1$  мкм становится все труднее добиться его дальнейшего уменьшения. Схематическое изображение предела измельчения, достигнутого на практике, приведено на рисунке 2.2. Этот предел зависит от нескольких факторов. Важным фактором является повышенная склонность частиц к агломерации при уменьшении их размера. Следовательно, между процессами агломерации и измельчения устанавливается физическое равновесие. Другим фактором при уменьшении размера частиц является снижение вероятности накопления в них критической деформации, приводящей к разрушению. Наконец, вероятность появления в частице дефекта с заданным размером уменьшается с уменьшением размера частицы, то есть частица становится «прочнее». Уменьшение предельного размера частиц может быть достигнуто с помощью мокрого помола (рисунок 2.2), то есть с использованием диспергирующего агента (рисунок 2.3), препятствующего агломерации частиц, или с помощью поэтапного помола [3]. В случае поэтапного помола, образующиеся мелкие частицы подаются в другое отделение мельницы или в другую мельницу, работающую с шариками меньшего размера.

Недостаток шарового размола состоит в том, что износ мелющих тел может быть довольно большим. Для технической керамики, как обсуждалось ранее, присутствие примесей в порошке является серьезной проблемой, и лучшим её решением является использование при измельчении шаров того же состава, что и порошок. Однако это возможно в очень редких случаях и всегда сопряжено с довольно большими затратами. Другое решение состоит в том, чтобы использовать мелющие тела из материалов, химически инертных при температуре спекания изделия (например, шары из  $ZrO_2$ ) или мелющие тела из материалов, которые могут быть впоследствии удалены из порошка путем промывки (например, шары из стали). Распространённой проблемой является использование фарфоровых шаров или шаров из  $Al_2O_3$  низкой чистоты, которые легко изнашиваются и вносят достаточно большое количество примеси  $SiO_2$  в измельчаемый порошок. Образование жидкой фазы на основе соединений  $SiO_2$  при температуре

спекания существенно затрудняет процесс контроля микроструктуры. Список коммерчески доступных размольных шаров и их приблизительная плотность приведены в таблице 2.3.

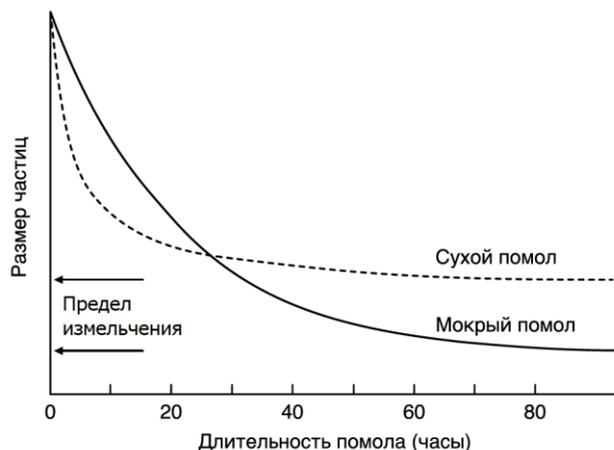


Рисунок 2.2. Зависимость размера частиц от длительности помола в шаровой мельнице [3]

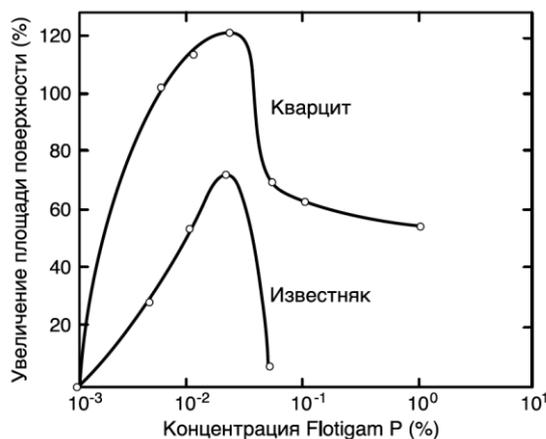


Рисунок 2.3. Влияние органического диспергирующего агента «Flotigam P» на измельчение кварцита и известняка в мельнице, с использованием стержней в качестве мелющих тел [5]

Таблица 2.3

**Коммерчески доступные мелющие тела для шарового размола**

Мелющее тело	Плотность (г/см <sup>3</sup> )
Фарфор	2,3
Нитрид кремния	3,1
Карбид кремния	3,1
Корунд	
чистота ниже 95%	3,4–3,6
чистота более 99%	3,9
Диоксид циркония	
стабилизированный MgO	5,5
стабилизированный Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> высокой чистоты	6,0
Сталь	7,7
Карбид вольфрама	14,5

Мельницы с падающими шарами, обычно называемые просто шаровыми мельницами, состоят из медленно вращающегося горизонтального цилиндра, частично заполненного мелющими шарами и измельчаемыми частицами. В дополнение к рассмотренным выше факторам, скорость вращения мельницы является важной переменной, поскольку она влияет на траекторию движения шаров и величину механической энергии, передаваемой частицам порошка. Определяя *критическую скорость вращения* как скорость, необходимую для того, чтобы подвести шары к вершине цилиндра (т.е. к точке, в которой центробежная сила уравнивает силу тяжести), можно обнаружить, что критическая скорость (в оборотах за единицу времени) равна  $(g/a)^{1/2}/(2\pi)$ , где  $a$  – радиус мельницы, а  $g$  – ускорение свободного падения. На практике шаровые мельницы работают на  $\sim 75\%$  от критической скорости, поэтому шары не достигают вершины цилиндра (рисунок 2.4).

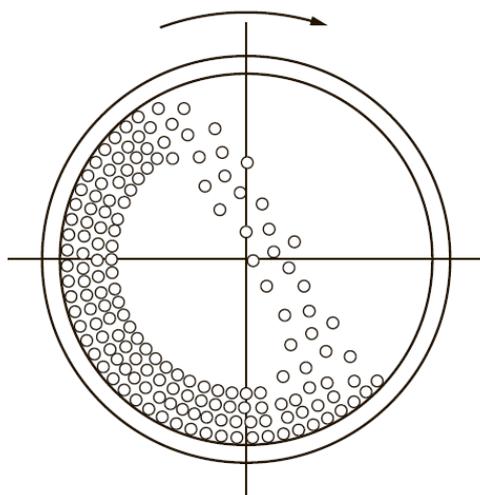


Рисунок 2.4. Схема шаровой мельницы, работающей в режиме падения шаров [4]

Как было отмечено ранее, процесс шарового размола не поддается строгому теоретическому анализу. Поэтому могут быть использованы только эмпирические отношения. Одним из них является отношение (2.1):

$$\text{Скорость измельчения} \approx Aa^{\frac{1}{2}} \frac{\rho d}{r}, \quad (2.1)$$

где  $A$  – численная постоянная, которая зависит от используемой мельницы и измельчаемого порошка,  $a$  – радиус мельницы,  $\rho$  – плотность шаров,  $d$  – размер частиц порошка,  $r$  – радиус шаров.

Согласно формуле (2.1), скорость измельчения уменьшается с уменьшением размера частиц; однако, это соответствует определенной точке, поскольку, как обсуждалось ранее, практический предел измельчения достигается через определенное время.

Задача измельчения состоит в том, чтобы шары падали на размалываемые частицы в нижней части цилиндра, а не на футеровку<sup>19</sup> мельницы. Для мельницы, работающей на  $\sim 75\%$  ее критической скорости в режиме сухого помола объем мельницы обычно заполняется шарами на  $\sim 50\%$ , а частицами порошка на  $\sim 25\%$ . Для мокрого помола тоже существует правило: шары должны занимать  $\sim 50\%$  объема мельницы, а суспензия  $\sim 40\%$ , содержание твердых веществ в суспензии должно быть равно  $\sim 25\text{--}40\%$ .

<sup>19</sup> Футеровка – облицовка внутренней поверхности барабана (цилиндра) мельницы (прим.ред.)

Преимуществом мокрого измельчения перед сухим заключается в большей *эффективности потребления энергии* (на  $\sim 10\text{--}20\%$ ). Еще одним преимуществом, упомянутом ранее, является способность производить большую фракцию более мелких частиц. Недостатками мокрого измельчения являются повышенный износ мелющих тел, необходимость высушивания порошка после измельчения и загрязнение порошка адсорбированным растворителем.

*Вибрационные шаровые мельницы* или *вибромельницы* состоят из барабана, практически полностью заполненного мелющими телами и размалываемыми частицами, который довольно быстро вибрирует ( $10\text{--}20$  Гц) в трех измерениях. Мелющие тела обычно имеют цилиндрическую форму и занимают более 90% от объема мельницы. Амплитуда вибраций регулируется таким образом, чтобы не нарушать плотное расположение мелющих тел друг относительно друга. Трехмерное движение помогает распределить размалываемые частицы и, в случае мокрого помола, минимизировать сегрегацию частиц в суспензии. Быстрое вибрационное движение позволяет получить энергию удара, которая намного больше, чем энергия, передаваемая частицам в шаровой мельнице. Таким образом, вибрационные шаровые мельницы обеспечивают гораздо более быстрый процесс измельчения по сравнению с барабанными мельницами. *Эффективность потребления энергии* в них выше, чем в барабанных мельницах.

*Шаровые мельницы с перемешиванием (аттриторы)*, также называемые *стирающими мельницами* или *мельницами с мешалкой*, отличаются от барабанных мельниц тем, что размольная камера не вращается. Вместо этого размалываемые частицы и мелющие тела довольно интенсивно перемешивают мешалкой, непрерывно вращающейся с частотой  $1\text{--}10$  Гц. Мешалка расположена в центре камеры и имеет либо вертикальное, либо горизонтальное исполнение (рисунок 2.5). Мелющими телами для аттриторов обычно являются мелкие шары ( $\sim 0,2\text{--}10$  мм), заполняющие  $\sim 60\text{--}90\%$  от объема мельницы. Аттриторы могут быть использованы для сухого помола, однако чаще размол осуществляется в жидкой среде. Размол с интенсивным перемешиванием может осуществляться непрерывно: суспензия, содержащая измельчаемые частицы, подается с одного конца мельницы, а измельченный продукт удаляется из другого конца. Для измельчения с интенсивным перемешиванием, при котором выделяется значительное количество тепла, требуется охлаждение размольной камеры.

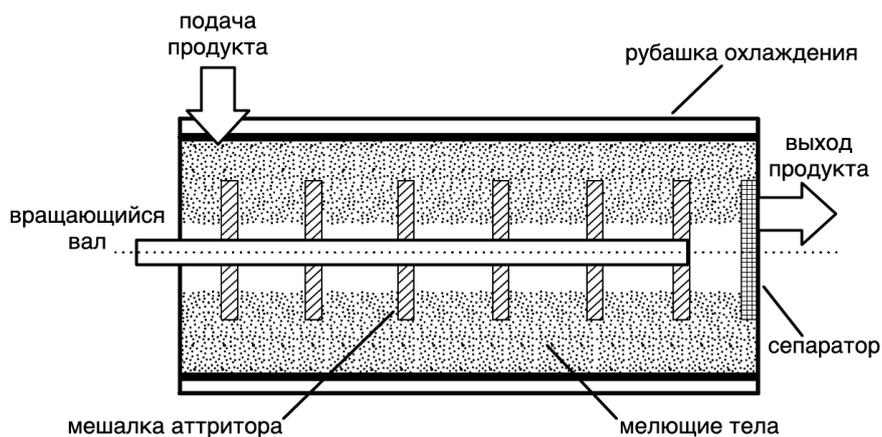


Рисунок 2.5. Схематическое изображение аттритора [4]

*Эффективность потребления энергии* аттриторов значительно выше, чем у барабанных и вибрационных шаровых мельниц. Аттриторы также способны обрабатывать более густые суспензии (с большей долей твердых частиц). Кроме того, как было показано ранее, использование в аттриторах размольных тел малого размера увеличивает скорость измельчения. Высокая эффективность процесса измельчения в сочетании с низкой

продолжительностью приводят к тому, что загрязнение измельченного порошка продуктами износа является менее серьезным, чем в случае барабанных или вибрационных шаровых мельниц. Загрязнение порошка при помоле может быть дополнительно снижено путем футеровки камеры мельницы керамическим материалом или пластиком, а также за счет использования керамических мешалок и мелющих тел.

## 2.4.2. Механохимический синтез

Главной задачей при измельчении является достижение определенных физических характеристик порошка, таких как размер частиц и распределение частиц по размерам. Однако в последние годы определенный интерес вызывают химические реакции, протекающие во время измельчения и позволяющие получать новые керамические порошки. При измельчении повышается химическая активность исходных порошков. Разрыв связей при разрушении частиц приводит к образованию поверхностей с некомпенсированными валентностями, что в сочетании с большой площадью поверхности способствует протеканию химических реакций между перемешиваемыми частицами или между частицами и окружающей средой.

Процесс обработки порошка с помощью высокоэнергетического помола в шаровой мельнице имеет различные названия, такие как *механохимический синтез*, *механосинтез*, *механическое легирование* и *высокоэнергетический размол*. Поскольку ни один из этих терминов не получил широкого распространения, в этой книге будет использован термин механохимический синтез. В последние 20 лет этот метод привлек значительный интерес к производству порошков металлов и сплавов [6-8]. Несмотря на то, что неорганическим соединениям уделялось меньшее внимание, чем металлам, исследования этого метода синтеза были проведены для получения порошков оксидов, карбидов, нитридов, боридов и силицидов [9-12].

Механохимический синтез для получения нескольких граммов порошка можно проводить на небольших мельницах, таких как мельница Spex (США), для больших количеств порошка подходят мельницы с истиранием. В мельнице Spex цилиндрическая емкость, содержащая мелющие шары и размалываемый порошок, подвергается колебаниям большой амплитуды в трех измерениях с частотой ~ 20 Гц. Порошок занимает ~ 20% объема емкости, а количество размалывающих тел (в виде шаров диаметром 5–10 мм) в 2–10 раз превышает массу порошка. Измельчение обычно выполняется в течение нескольких десятков часов. Таким образом, этот метод синтеза включает вибрационное измельчение высокой интенсивности в течение продолжительного периода времени.

Преимущество механохимического синтеза заключается в простоте приготовления порошков, таких как силициды и карбиды, которые сложно синтезировать другими методами. Например, большинство карбидов металлов образуются в результате реакции между металлами или гидридами металлов и углеродом при очень высоких температурах (в некоторых случаях достигающих 2000 °С). Кроме того, некоторые карбиды и силициды имеют узкий диапазон состава, который трудно получить другими способами. Основным недостатком механохимического синтеза является попадание в порошок примесей от футеровки мельницы и мелющих тел.

Механизм механохимического синтеза до конца неясен. Одним из возможных вариантов является протекание реакции по механизму твердофазной диффузии. Поскольку диффузия является термически активируемым процессом, для ее осуществления требуется значительное снижение энергии активации, значительное повышение температуры в мельнице, или некоторого сочетания этих двух факторов. Несмотря на то, что при размоле наблюдается существенный разогрев мельницы, эта температура оказывается значительно ниже необходимой для протекания настоящей твердофазной реакции. Вторым возможным механизмом является локальное плавление частиц во время измельчения. Несмотря на то, что плавление частиц может

сопровождаться весьма существенными экзотермическими реакциями, причины образования соединений при локальном плавлении не ясны.

Третий возможный механизм связан с протеканием реакции при высокой температуре в виде самораспространяющегося процесса. В сильно экзотермических реакциях, таких как образование силицидов молибдена и титана из смесей чистых металлов, тепла, выделяемого при размоле, часто бывает достаточно для поддержания реакции синтеза [13, 14]. Однако, для того чтобы такая реакция была запущена, необходимо наличие источника энергии для повышения адиабатической температуры системы. Поверхностная энергия частиц тонких порошков до начала интенсивной реакции довольно велика.

Например, средний размер частиц порошков Mo и Si до образования MoSi<sub>2</sub> равен ~ 20 нм и ~ 10 нм, соответственно [13]. Поверхностная энергия самих частиц оценивается в 5–10% от теплоты образования MoSi<sub>2</sub> (131,9 кДж/моль при 298 К). Эта высокая поверхностная энергия в сочетании с накопленной энергией деформации (преимущественно в частицах Mo) может обеспечить необходимый источник энергии для поддержания реакции синтеза. Критическим этапом реакции образования в механохимическом синтезе, по-видимому, является этап получения достаточно мелких частиц, чтобы площадь поверхности и энергия деформации были достаточными для обеспечения самоподдерживающейся реакции.

Экспериментально установлено, что реакция образования MoSi<sub>2</sub> и других силицидов демонстрирует особенности, характерные для самораспространяющегося процесса. Как показано на рисунке 2.6, после некоторого периода обработки реакция образования проходит довольно резко [13]. Вероятно, что после того, как небольшая часть исходных порошков вступает в реакцию во время процесса измельчения, тепло, выделяемое в результате этой реакции, инициирует (воспламеняет) непрореагировавшую часть исходных порошков, провоцируя их синтез, и приводит к полной реакции с образованием конечного продукта. При этом не ясно, происходит ли плавление продукта во время быстрой реакции. Сразу после реакции продукт сильно агломерируется. Для MoSi<sub>2</sub> было установлено [13], что размер агломерата составляет ~ 100 мкм и состоит из частиц диаметром ~ 0,3 мкм (рисунок 2.7).

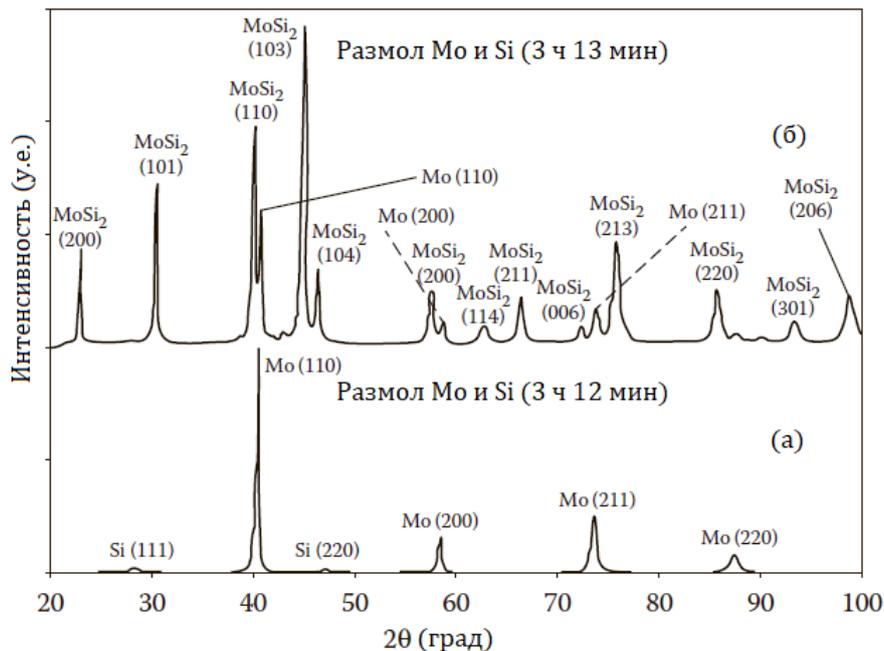


Рисунок 2.6. Рентгенограмма стехиометрической смеси порошков Mo и Si после измельчения в течение (а) 3 ч 12 мин и (б) 3 ч 13 мин, показывающая довольно резкое образование MoSi<sub>2</sub> [13]



Рисунок 2.7. ПЭМ-изображение  $\text{MoSi}_2$  в образце, размолотом в течение 3 ч 13 мин, показывающее три частицы, разделенные Mo (стрелка) [13]

## 2.5. СИНТЕЗ ПОРОШКА ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

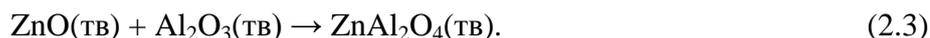
Существует широкий спектр химических методов синтеза керамических порошков, и в литературе по керамике доступно несколько обзоров по этой теме [15-20]. Для удобства рассмотрим методы в трех довольно широких категориях: (1) твердофазные реакции, (2) синтез в жидких растворах и (3) парофазные реакции.

### 2.5.1. Твердофазные реакции

Реакции химического разложения, в которых твердый реагент нагревают до получения нового твердого вещества с образованием газа, обычно используются для получения порошков простых оксидов из карбонатов, гидроксидов, нитратов, сульфатов, ацетатов, оксалатов, алкоксидов и других солей металлов. Примером является разложение карбоната кальция (кальцита) с образованием оксида кальция и газообразного диоксида углерода:



Химические реакции между твердыми исходными материалами, обычно в форме смешанных порошков, являются общими для получения порошков сложных оксидов, таких как титанаты, ферриты и силикаты. Реагенты обычно состоят из простых оксидов, карбонатов, нитратов, сульфатов, оксалатов или ацетатов. Примером является реакция между оксидом цинка и оксидом алюминия с образованием алюмината цинка:



Эти методы, включающие разложение твердых веществ или химическую реакцию между твердыми веществами, в литературе, посвященной керамике, называются *кальцинацией*.

#### 2.5.1.1. Разложение

Из-за промышленного и научного интереса существует большое количество публикаций по принципам, кинетике и химии реакций разложения. По этой теме

существует несколько подробных статей и обзоров [21-23]. Наиболее широко изученными системами являются  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Сосредоточимся на термодинамике, кинетике и механизме реакций, а также параметрах процесса, имеющих отношение к производству порошков.

Согласно термодинамике, для реакции разложения  $\text{CaCO}_3$ , описанной уравнением (2.2), стандартная теплота (энтальпия) реакции при 298К,  $\Delta H_r^0$ , составляет 44,3 ккал/моль [24]. Реакция является сильно эндотермической (то есть  $\Delta H_r^0$  является положительным), что типично для большинства реакций разложения. Это означает, что тепло должно подаваться реагенту для поддержания его разложения. Изменение свободной энергии Гиббса, связанное с любой реакцией, определяется как:

$$\Delta G_R = \Delta G_R^0 + RT \ln K, \quad (2.4)$$

где  $\Delta G_R^0$  – изменение свободной энергии для реакции, когда реагенты находятся в стандартных условиях,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура и  $K$  – константа равновесия реакции.

Для реакции, описываемой уравнением (2.2), константа равновесия равна:

$$K = \frac{a_{\text{CaO}} a_{\text{CO}_2}}{a_{\text{CaCO}_3}} = p_{\text{CO}_2}, \quad (2.5)$$

где  $a_{\text{CaO}}$  и  $a_{\text{CaCO}_3}$  – активности чистых твердых частиц  $\text{CaO}$  и  $\text{CaCO}_3$ , соответственно, взятые за единицу, а  $a_{\text{CO}_2}$  – активность  $\text{CO}_2$ , взятая при парциальном давлении газа  $p_{\text{CO}_2}$ .

В равновесии  $\Delta G_R = 0$ . Объединяя уравнения (2.4) и (2.5) получаем

$$\Delta G_R^0 = -RT \ln p_{\text{CO}_2}. \quad (2.6)$$

На рисунке 2.8 представлена стандартная свободная энергия разложения  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$  и  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  вместе с равновесным парциальным давлением газа для каждой из реакций [25]. Предполагая, что соединения становятся нестабильными, когда парциальное давление газообразного продукта над твердым веществом равно парциальному давлению газа в окружающей атмосфере, воспользуемся рисунком 2.8 для определения температур, при которых соединения становятся нестабильными при нагревании на воздухе. Например,  $\text{CaCO}_3$  становится нестабильным при температуре выше  $\sim 810$  К,  $\text{MgCO}_3$  выше 480 К, а в зависимости от относительной влажности  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  становится нестабильным при температуре выше 445–465 К. Кроме того, ацетаты, сульфаты, оксалаты и нитраты имеют практически нулевое парциальное давление газообразного продукта в окружающей атмосфере, следовательно, исходя из приведенного выше подхода, прогнозируется, что они будут нестабильными. Однако, тот факт, что эти соединения стабильны при гораздо более высоких температурах, указывает на то, что их разложение контролируется кинетическими факторами, а не термодинамикой.

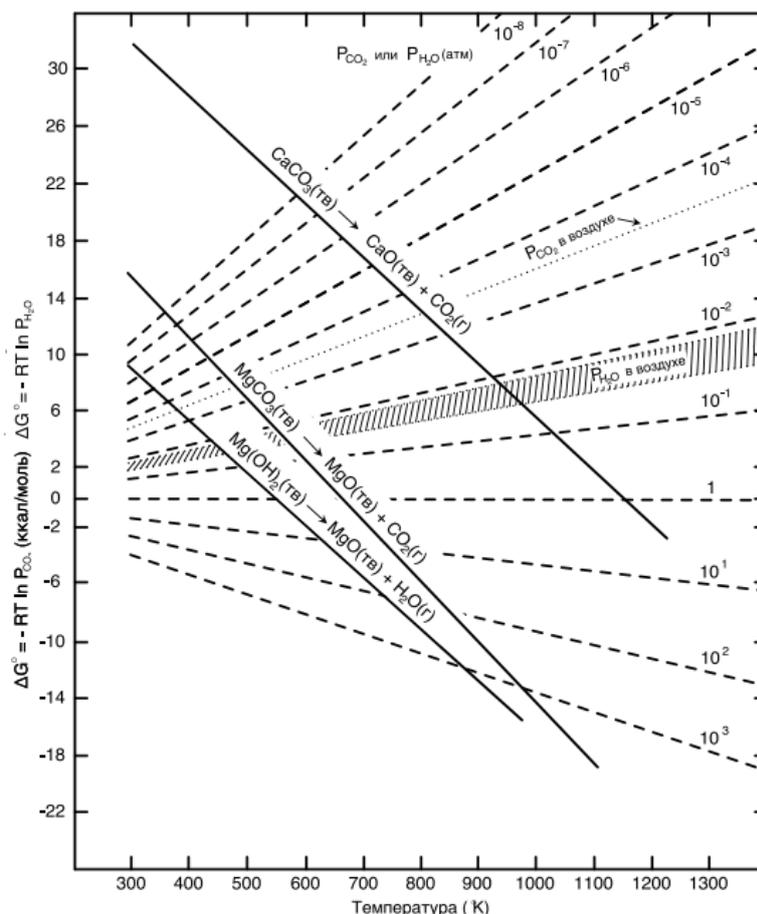


Рисунок 2.8. Стандартная свободная энергия реакции как функция температуры. Пунктирные линии показывают равновесное давление газа над оксидом/карбонатом и оксидом/гидроксидом [25]

Исследования кинетики реакций разложения могут дать информацию о механизмах реакции и влиянии переменных процесса, таких как температура, размер частиц, масса реагента, окружающая атмосфера. Такие исследования проводятся изотермически или с фиксированной скоростью нагрева. В изотермических исследованиях поддержание постоянной температуры представляет собой некоторую идеализацию, которую невозможно достичь на практике, поскольку для нагрева образца до требуемой температуры требуется некоторое конечное время. Однако кинетику изотермического разложения легче анализировать. Ход реакции обычно измеряют по потере веса, а данные наносят на график в виде доли разложившегося реагента  $\alpha$  в зависимости от времени  $t$ , где  $\alpha$  определяется как:

$$\alpha = \Delta W / \Delta W_{max} \quad (2.7)$$

где  $\Delta W$  и  $\Delta W_{max}$  – это потеря веса в момент времени  $t$  и максимальная потеря веса в соответствии с реакцией разложения, соответственно.

В настоящее время не сформирована единая теория реакций разложения. Однако, часто наблюдается обобщенная зависимость  $\alpha$  от времени, аналогичная кривой, показанной на рисунке 2.9 [22]. Стадия А представляет собой начальную реакцию, иногда связанную с разложением примесей или нестабильного поверхностного слоя материала. Стадия В – индукционный период, который обычно считается завершенным в результате развития стабильных зародышей (ядер), точка С – начало периода ускоренного роста таких зародышей, вероятно, сопровождаемого дальнейшим зародышеобразованием,

который приводит к увеличению скорости реакции с максимумом в точке D. После этого дальнейшее увеличение зародышей больше невозможно из-за их столкновения и расхода реагента, и это приводит к периоду спада, начинающегося в точке E, который продолжается до завершения реакции – точки F. На практике одна или несколько из описанных стадий (кроме D) может отсутствовать или быть незначительной.

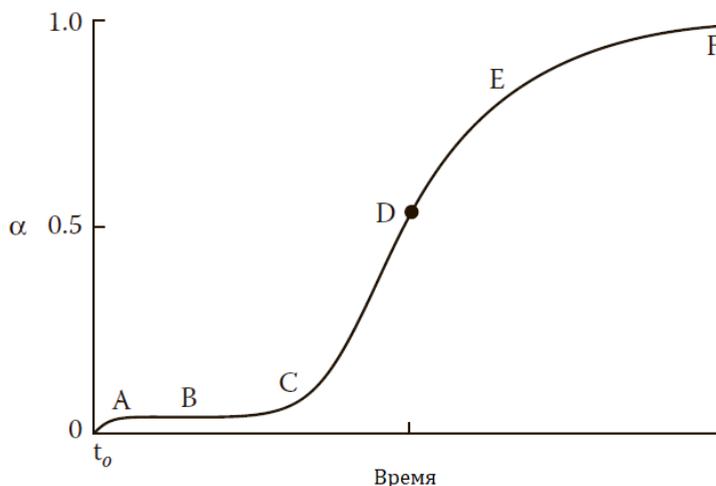


Рисунок 2.9. Типичный график зависимости  $\alpha$  от времени, обобщающий характерное кинетическое поведение, наблюдаемое при изотермическом разложении твердых веществ.  $\alpha$  представляет собой потерю веса, деленную на максимальную потерю веса

Молярный объем образующегося твердого продукта обычно меньше, чем у исходного реагента, поэтому очень часто продукт образует пористый слой вокруг непористого ядра реагента (рисунок 2.10). Как и большинство твердофазных реакций, реакция разложения является *гетерогенной* в том смысле, что она происходит на четко определенной границе раздела. Кинетика реакции может контролироваться любым из трех процессов: (1) реакцией на границе раздела между реагентом и твердым продуктом, (2) теплопередачей к поверхности реакции или (3) диффузией или проникновением газа с поверхности реакции через слой пористого продукта. Как видно из таблицы 2.4, для анализа кинетики протекания реакции разложения было разработано несколько выражений. Обычно предполагается, что граница раздела перемещается внутрь с постоянной скоростью, так что для сферического реагента с начальным радиусом  $r_0$ , радиус непрореагировавшего ядра в момент времени  $t$  определяется как:

$$r = r_0 - Kt, \quad (2.8)$$

где  $K$  – константа.

Когда реакция на границе раздела контролируется скоростью, различные выражения отражают различные предположения о зародышеобразовании и росте стабильных частиц продукта из реагента (см. уравнения *Зародышеобразования* в таблице 2.4). Если этап зародышеобразования является коротким, уравнения зависят только от геометрических параметров модели (*геометрические модели*). Геометрия процесса разложения порошка достаточно сложна. На рисунке 2.11 показано, что для малых кристаллов  $\text{CaCO}_3$  (кальцита) кинетика разложения, измеренная в условиях, при которых поверхность реакции продвигается в одном измерении, следует линейному уравнению реакции в соответствии с уравнением (7) в таблице 2.4.

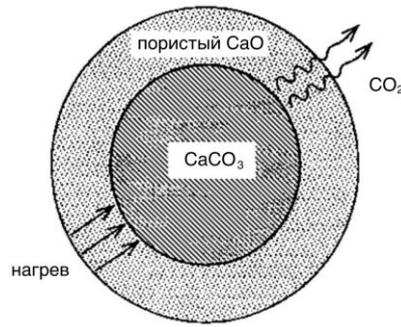


Рисунок 2.10. Схема разложения карбоната кальция

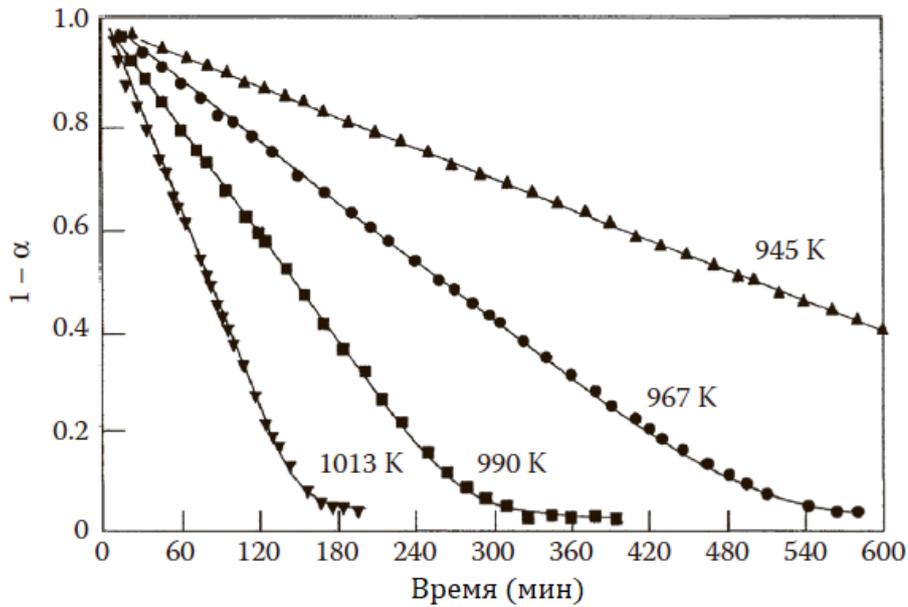


Рисунок 2.11. Кинетика изотермического разложения монокристалла кальцита (CaCO<sub>3</sub>) [27]

При разложении крупных частиц, увеличение толщины слоя пористого продукта может создавать барьер для выхода образующегося в ходе реакции газа. Кинетические уравнения для разложения CaCO<sub>3</sub>, контролируемого скоростью удаления газообразного продукта (CO<sub>2</sub>) или скоростью теплопередачи на поверхность реакции, были разработаны в работе [26]. В таблице 2.4 приведены уравнения для скоростей реакций, контролируемых диффузией химических компонентов реагента.

Таблица 2.4

**Уравнения скорости для анализа  
кинетических зависимостей реакций разложения**

Уравнение <sup>a</sup>		Номер
<i>Зародышеобразование</i>		
Степенной закон	$\alpha^{1/n} = Kt$	(1)
Экспоненциальный закон	$\ln \alpha = Kt$	(2)
Аврами-Ерофеева	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = Kt$	(3)
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = Kt$	(4)
	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/4} = Kt$	(5)
<i>Праута-Томпкинса</i>	$\ln(\alpha/(1-\alpha)) = Kt$	(6)

Уравнение <sup>a</sup>	Номер
<i>Геометрические модели</i>	
Сокращающейся толщины $\alpha = Kt$	(7)
Сокращающейся площади $1-(1-\alpha)^{1/2} = Kt$	(8)
Сокращающегося объема $1-(1-\alpha)^{1/3} = Kt$	(9)
<i>Диффузия</i>	
Одномерная $\alpha^2 = Kt$	(10)
Двумерная $(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha = Kt$	(11)
Трехмерная $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = Kt$	(12)
Гинстлинг-Браунштейн $(1-(2\alpha)/3) - (1-\alpha)^{2/3} = Kt$	(13)
<i>Порядок реакции</i>	
Первый порядок $-\ln(1-\alpha) = Kt$	(14)
Второй порядок $(1-\alpha)^{-1} = Kt$	(15)
Третий порядок $(1-\alpha)^{-2} = Kt$	(16)

<sup>a</sup>Константы скорости реакции  $K$  различны в каждом выражении, и предполагается, что времена  $t$  могут быть скорректированы для любого индукционного периода  $t_0$  [22].

Кинетика химических реакций часто классифицируется в зависимости от порядка реакции. Возьмем простой случай, когда разлагается реагент **A**:



Скорость реакции можно записать:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^\beta, \quad (2.10)$$

где  $C$  – концентрация реагента **A** в момент времени  $t$ ,  $K$  – константа скорости реакции, а  $\beta$  – показатель степени, определяющий порядок реакции.

Реакция называется реакцией первого порядка, если  $\beta = 1$ , второго порядка, если  $\beta = 2$ , и так далее. Кинетические уравнения для реакций первого, второго и третьего порядка включены в таблицу 2.4.

Следует отметить, что при сопоставлении экспериментальных кривых разложения и теоретических кривых, наилучшее соответствие конкретному теоретическому уравнению еще не является достаточным доказательством того, что механизм разложения описывается этим уравнением. На практике часто обнаруживается, что экспериментальные данные могут быть сопоставлены с одинаковой точностью с двумя или более теоретическими зависимостями скорости разложения, основанными на разных механизмах. Для достоверного определения механизма разложения кинетический анализ обычно дополняется другими методами, например структурными исследованиями при помощи электронной микроскопии.

Наблюдаемая скорость разложения и характеристики порошка, получаемого в результате реакции разложения, зависят от свойств материала и параметров процесса, таких как химическая природа реагентов, начальный размер и распределение частиц реагента по размерам, атмосфера, температура и время. Экспериментальные данные о скорости реакции, измеренной в изотермических условиях для нескольких различных температур, показывают, что скорость разложения подчиняется соотношению Аррениуса, а константа скорости  $K$  в кинетических уравнениях имеет вид:

$$K = A \exp \frac{-Q}{RT}, \quad (2.11)$$

где  $A$  – это постоянная, называемая *предэкспоненциальным множителем* или *частотным фактором*,  $Q$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

Большинство известных значений энергии активации разложения  $\text{CaCO}_3$  близко к величине, равной энтальпии реакции [27]. Отметим, что уравнение (2.11) было получено для газофазных процессов, исходя из теории активных столкновений. Справедливость применения этого уравнения для реакций разложения твердых тел обсуждается в [22].

Рассмотрим в качестве примера реакцию, описанную уравнением (2.2). Реакции разложения обычно протекают в условиях, когда равновесие сильно смещается в правую сторону. Однако общепризнанным считается тот факт, что кинетика разложения  $\text{CaCO}_3$  зависит от парциального давления газа  $\text{CO}_2$  в окружающей атмосфере. Высокое атмосферное давление  $\text{CO}_2$  смещает равновесие в левую сторону. Исследования влияния изменения давления  $\text{CO}_2$  в окружающей среде на кинетику разложения  $\text{CaCO}_3$  показывают, что скорость реакции уменьшается с увеличением парциального давления  $\text{CO}_2$  [28].

Помимо кинетики, от условий разложения также зависит и микроструктура частиц твердого продукта. Особенностью процесса разложения является возможность получения мелкодисперсного порошка из крупного порошка реагента, при контроле условий проведения реакции. В вакууме реакция разложения часто является *псевдоморфной* (т.е. частица продукта часто сохраняет тот же размер и форму, что и частица реагента). Поскольку молярный объем материала продукта ниже, чем у материала реагента, частица продукта содержит внутренние поры. Часто частица продукта состоит из совокупности мелких частиц и мелких внутренних пор. Так, при разложении частиц  $\text{CaCO}_3$  размером 1–10 мкм, проведенном при  $\sim 923\text{K}$  [29], удельная площадь поверхности продукта  $\text{CaO}$ , образованного в вакууме, достигает  $\sim 100\text{ м}^2/\text{г}$  с размером частиц и пор менее 10 нм (рисунок 2.12а). При проведении реакции в атмосфере, а не в вакууме, порошки с большой площадью поверхности не образуются. Так, в атмосфере  $\text{N}_2$  площадь поверхности частиц  $\text{CaO}$  составляет всего 3–5  $\text{м}^2/\text{г}$  (рисунок 2.12б).

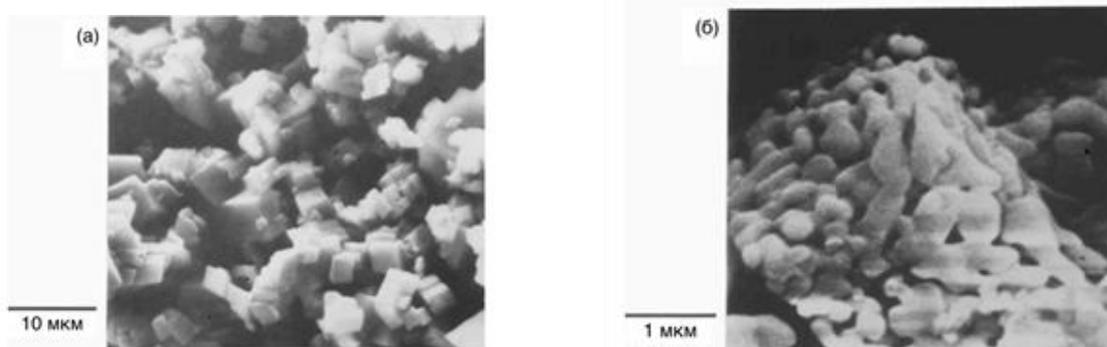


Рисунок 2.12. Микрофотографии  $\text{CaO}$ , полученного путем разложения порошка  $\text{CaCO}_3$  при  $650\text{ °C}$  в (а) вакууме (частицы имеют тот же видимый размер и форму, что и исходные частицы  $\text{CaCO}_3$ ) и (б) в атмосфере сухого  $\text{N}_2$  при атмосферном давлении [29]

Спекание мелких частиц  $\text{CaO}$ , образующихся во время разложения, ускоряется при повышении парциального давления  $\text{CO}_2$  в окружающей атмосфере [30]. Атмосферный газ ускоряет спекание мелких частиц, что приводит к образованию более крупных частиц и уменьшению площади поверхности. Например, спекание мелких частиц  $\text{MgO}$ , полученных разложением  $\text{MgCO}_3$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , ускоряется водяным паром в атмосфере [31]. Высокие температуры разложения и длительное время разложения способствуют спеканию мелких частиц продукта, приводя к получению агломерированной массы порошка с низкой площадью поверхности. Несмотря на попытки оптимизации температуры и длительности стадии разложения, агломераты в получаемом порошке всегда присутствуют, поэтому для получения порошков с контролируемым размером частиц требуется дополнительная стадия измельчения.

### 2.5.1.2. Химическая реакция между твердыми веществами

Простейшая система включает реакцию между двумя твердыми фазами, **A** и **B**, с получением твердого раствора **C**. При синтезе сплавов, **A** и **B** обычно являются чистыми металлами, в то время как при синтезе керамики они обычно являются кристаллическими соединениями. После начала реакции **A** и **B** разделяются твердым продуктом реакции **C** (рисунок 2.13). Дальнейшая реакция включает в себя перемещение атомов, ионов или молекул по нескольким возможным механизмам через межфазные границы и продукт реакции. Реакции между смешанными порошками технологически важны для порошкового синтеза. Однако, изучение механизмов реакции значительно облегчается рассмотрением монокристаллов из-за упрощенной геометрии и граничных условий.

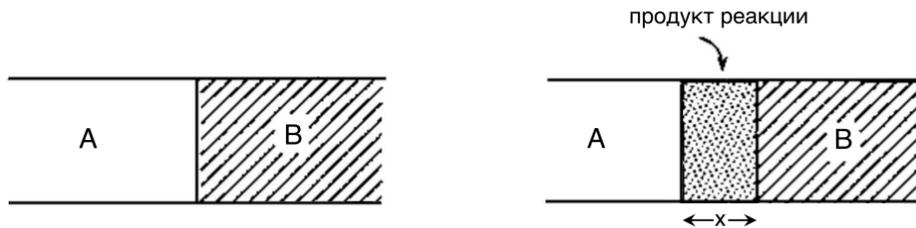


Рисунок 2.13. Схема твердофазной реакции монокристаллов

Реакция образования шпинели  $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$  является одной из наиболее широко изученных [32]. На рисунке 2.14 показано несколько возможных механизмов реакции. Образование шпинели включает: (1) механизмы (рисунок 2.14а и б), в которых молекулы  $O_2$  переносятся через газовую фазу, а электронейтральность поддерживается переносом электронов через слой продукта, (2) механизм (рисунок 2.14в), включающий встречную диффузию катионов, в то время как ионы кислорода остаются в основном неподвижными, и (3) механизмы (рисунок 2.14г и д), в которых ионы  $O^{2-}$  диффундируют через слой продукта.

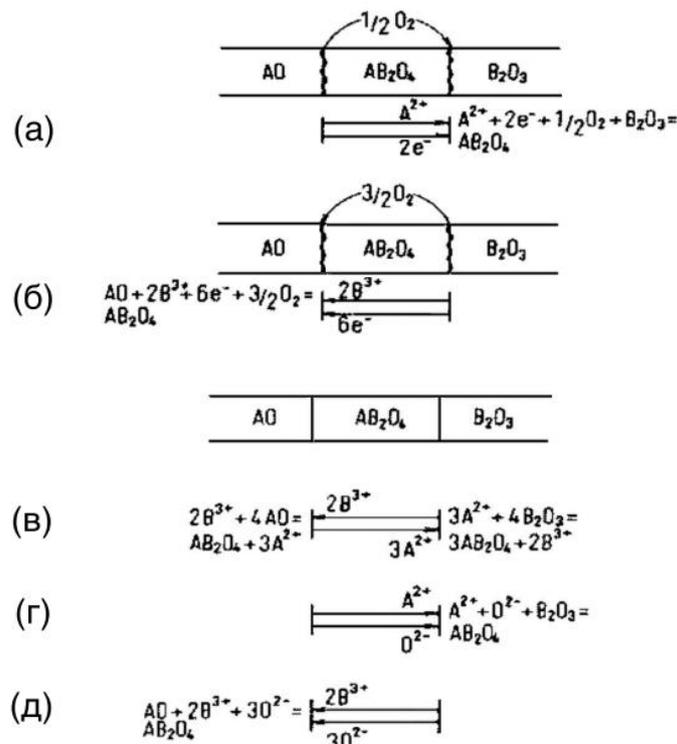


Рисунок 2.14. Механизмы реакции образования шпинели  $AO + B_2O_3 = AB_2O_4$  и соответствующие суммарные межфазные реакции [32]

На практике коэффициенты диффузии ионов сильно различаются. Например, в шпинелях диффузия крупных ионов  $O^{2-}$  является довольно медленной по сравнению с катионной диффузией, так что механизмы, приведенные на рисунок 2.14г и е могут быть исключены из рассмотрения. Кроме того, если существует идеальный контакт на фазовых границах, то перенос молекул  $O_2$  через газовую фазу будет несущественен по сравнению с диффузией через поверхность контакта, и механизмы, приведенные на рисунках 2.14а и б, также могут быть исключены. В этих условиях наиболее вероятным механизмом является встречная диффузия катионов (механизм на рисунке 2.14в), при котором поток катионов связан с поддержанием электронейтральности. Когда скорость образования продукта контролируется диффузией через слой продукта, толщина продукта описывается параболическим законом роста [32]:

$$x^2 = Kt, \quad (2.12)$$

где  $K$  – константа скорости, которая подчиняется соотношению Аррениуса.

Например, реакция между  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$  с образованием  $ZnFe_2O_4$  происходит по механизму встречной диффузии, при котором катионы мигрируют в противоположных направлениях, а ионы кислорода остаются практически неподвижными [33, 34]. Механизмы реакции образования  $ZnAl_2O_4$  по уравнению (2.3) ясны не в полной мере. Сообщается, что реакция происходит по твердофазному механизму, в котором диффузия ионов цинка через слой продукта контролирует скорость реакции [35]. Однако, как описано ниже, для реакций между порошками, кинетика реакции также может быть описана парофазной реакцией между паром  $ZnO$  и твердыми частицами  $Al_2O_3$ .

Для процессов, приведенных на рисунке 2.15, полное описание кинетики реакции должно учитывать несколько параметров, что делает анализ очень сложным.

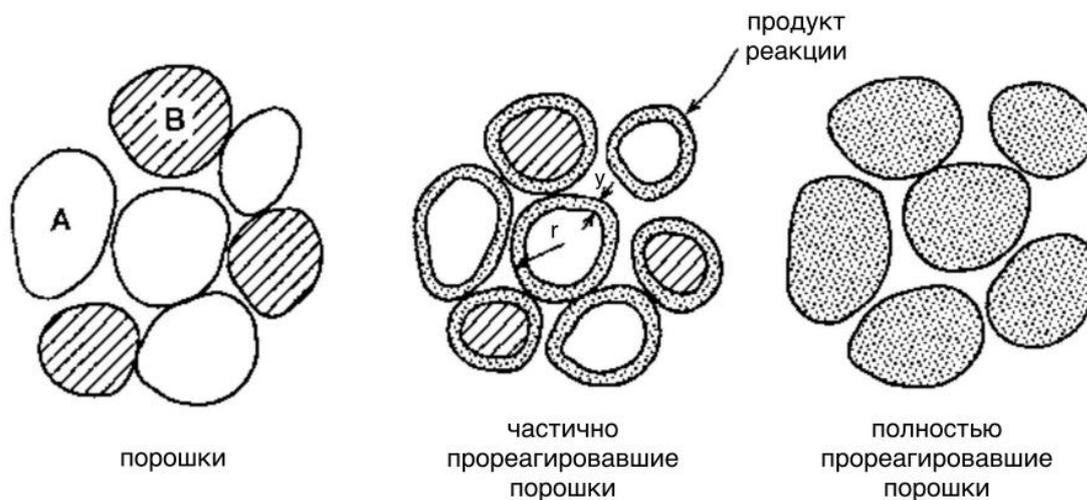


Рисунок 2.15. Схема твердофазной реакции в смешанных порошках

При выводе кинетических уравнений обычно делаются упрощающие предположения. Уравнение для описания изотермических условий реакции было предложено Яндером [36]. При выводе уравнения предполагается, что сферы равного размера реагента А помещены в квазинепрерывную среду реагента В, продукт реакции образуется последовательно и равномерно на частицах А. Объем непрореагировавшего материала в момент времени  $t$  составляет:

$$V = \frac{4}{3}\pi(r - y)^3, \quad (2.13)$$

где  $r$  – начальный радиус сферических частиц реагента **A**, а  $y$  – толщина реакционного слоя.

Объем непрореагировавшего материала определяется по формуле:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3(1 - \alpha), \quad (2.14)$$

где  $\alpha$  – доля объема, которая уже прореагировала.

Объединяя формулы (2.13) и (2.14), получаем:

$$y = r \left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]. \quad (2.15)$$

Если предположить, что величина  $y$  растет в соответствии с параболическим соотношением (2.12), скорость реакции может быть выражена в виде:

$$\left[ 1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} \right]^2 = \frac{Kt}{r^2}. \quad (2.16)$$

Уравнение (2.16), называемое *уравнением Яндера*, допускает два упрощения, которые ограничивают его применимость и диапазон, в котором оно адекватно предсказывает скорости реакции. Во-первых, закон параболического роста, принятый для толщины реакционного слоя, действителен для одномерной реакции через плоскую границу, а не для системы со сферической геометрией. В лучшем случае ожидается, что он будет действительным только для начальных стадий порошковой реакции, когда  $y \ll r$ . Во-вторых, не учитывается изменение отношения молярных объемов реагента и продукта. Эти два упрощения были учтены Картером [37], который вывел следующее уравнение:

$$\left[ 1 + (Z - 1)\alpha \right]^{\frac{2}{3}} + (Z - 1)(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = Z + (1 - Z) \frac{Kt}{r^2}. \quad (2.17)$$

где  $Z$  – доля продукта реакции, образованного из единицы объема реагента **A**.

Уравнение (2.17), называемое *уравнением Картера*, применимо к образованию  $ZnAl_2O_4$  путем реакции между  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  и справедливо до полного окончания реакции (рисунок 2.16).

Для механизма твердофазной диффузии рост продукта реакции в порошковых системах происходит в точках контакта, однако для сферических частиц равного размера число точек контакта мало. Тем не менее, для многих систем уравнение Яндера и уравнение Картера хорошо описывают кинетику реакций, по крайней мере, для начальных стадий. По-видимому, быстрая поверхностная диффузия обеспечивает равномерную подачу одного из реагентов к другому. Аналогичная ситуация может наблюдаться в случае, если давление пара одного из реагентов достаточно высоко (например,  $ZnO$  в уравнении (2.3)), тогда его конденсация на поверхности другого реагента будет обеспечивать равномерную подачу реагента, необходимую для протекания реакции. В этом случае реакцию лучше описать как газо-твердофазную, а не твердофазную [32].

В реальности твердофазная реакция в порошковых системах зависит от нескольких параметров. Они включают химическую природу реагентов и продукта; размер, распределение по размеру и форму частиц; относительные размеры частиц реагента в смеси; равномерность перемешивания, реакционную атмосферу; температуру и время. Скорость реакции будет уменьшаться с увеличением размера частиц реагентов, потому что диффузионный путь будет увеличиваться. Для плотных реакционных слоев и почти сферических частиц зависимость кинетики реакции от размера частиц определяется формулой (2.16) или (2.17). Скорость реакции будет увеличиваться с температурой в соответствии с соотношением Аррениуса. Обычно однородность перемешивания является

одним из наиболее важных параметров. Она влияет на диффузионный путь между реагентами и относительное количество контактов между частицами реагентов и, таким образом, на возможность получения гомогенных однофазных порошков.

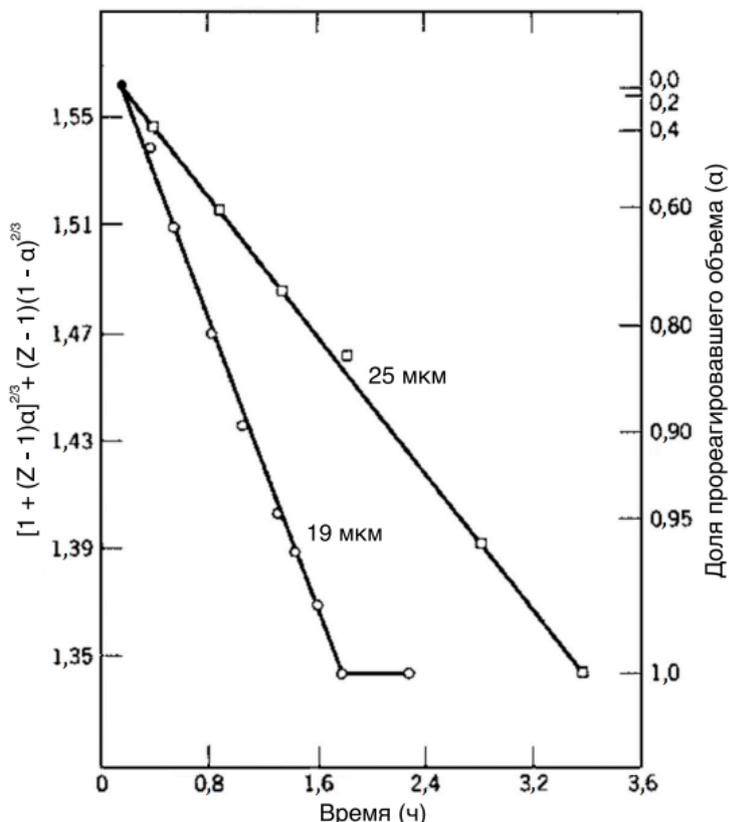


Рисунок 2.16. Кинетика реакции между сферическими частицами ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 1400 °C на воздухе, демонстрирующая справедливость уравнения Картера [32]

Синтез порошка с использованием твердофазных реакций обычно имеет преимущество с точки зрения производственных затрат, но, как было отмечено ранее, для технических керамик важным фактором остается качество порошка. В результате такого синтеза порошки обычно агломерируются, и для получения порошков с лучшими характеристиками почти всегда требуется стадия измельчения. Измельчение в шаровых мельницах приводит к загрязнению порошка примесями. Незавершенные реакции, особенно в плохо перемешанных порошках, могут привести к появлению нежелательных фаз в керамике. Кроме того, трудность представляет контроль формы частиц измельченных порошков.

### 2.5.1.3. Восстановление

Восстановление кремнезема углеродом используется в промышленности для производства порошков карбида кремния:



Эта реакция должна происходить при температуре несколько выше 1500 °C, но обычно проводится при гораздо более высоких температурах, так что SiO<sub>2</sub> фактически является жидкостью. Процесс проводится в промышленном масштабе и обычно называется *процессом Ачесона*. Смесь является электропроводящей и нагревается

электрически до температуры  $\sim 2500$  °С. Из-за побочных реакций основная реакция является более сложной, чем указано в уравнении (2.18). Продукт, полученный после нескольких дней реакции, представляет собой агрегаты черных или зеленых кристаллов. Его дробят, промывают, измельчают и классифицируют по размерам частиц.

Одним из недостатков процесса Ачесона является то, что качество порошка часто слишком низкое для таких применений, как высокотемпературная конструкционная керамика. Поскольку реагенты существуют в виде перемешанных частиц, степень реакции ограничена площадью их контакта и неоднородным перемешиванием, в результате чего продукт SiC содержит недопустимо большие количества непрореагировавших частиц SiO<sub>2</sub> и C. Эта проблема была решена с помощью процесса, в котором частицы SiO<sub>2</sub> покрываются C перед восстановлением [38, 39]. С помощью такого процесса получают относительно чистые порошки SiC с мелким размером частиц ( $<0,2$  мкм). Как будет показано дальше, лабораторные методы, использующие газофазные реакции, также могут давать порошки SiC с желаемыми характеристиками, но такие способы синтеза являются дорогостоящими.

## 2.5.2. Реакции в жидких растворах

Существует два основных способа производства порошкового материала из растворов:

1. Испарение жидкости;
2. Осаждение путем добавления химического реагента, реагирующего с раствором.

Читатель может быть знаком с этими способами, поскольку они обычно используются в лабораториях неорганической химии, например, для производства кристаллов солей из раствора путем испарения жидкости или производства Mg(OH)<sub>2</sub> путем добавления раствора NaOH к раствору MgCl<sub>2</sub>. Понимание принципов осаждения из раствора полезно для контроля размера частиц получаемого порошка.

### 2.5.2.1. Осаждение из раствора

#### *Принципы*

Кинетика и механизм осаждения хорошо описаны в учебнике [40]. Существует несколько обзорных статей, посвященных осаждению из раствора, охватывающих основные принципы [41-44] и процедуры [45, 46] синтеза частиц с контролируемым размером. Осаждение из раствора состоит из двух основных этапов: (1) зарождение мелких частиц и (2) их рост путем добавления большего количества материала на их поверхность. На практике контроль характеристик порошка достигается путем контроля условий реакции зародышеобразования, роста и взаимосвязи этих двух процессов.

#### *Зародышеобразование*

Тип зародышеобразования, который будет рассмотрен далее, называется *гомогенным зародышеобразованием*, поскольку оно происходит в полностью гомогенной фазе без посторонних включений в растворе или на стенках реакционного сосуда. Когда такие включения присутствуют и стимулируют зародышеобразование, процесс называется *гетерогенным зародышеобразованием*. Возникновение гетерогенного зародышеобразования затрудняет получение частиц с хорошо контролируемым размером, и на практике этого следует избегать. Как будет показано позже, гетерогенное зародышеобразование может быть использовано для синтеза частиц с покрытием.

Гомогенное зародышеобразование твердых частиц в растворе обычно анализируется в терминах классических теорий, разработанных для превращений на поверхностях раздела пар-жидкость и пар-твердое тело, и подробно описанных в работе [47]. Рассмотрим кратко основные принципы классических теорий превращения пара в жидкость, а затем рассмотрим, как они применяются для описания зарождения твердых частиц из раствора. В пересыщенном паре, состоящем из атомов (или молекул), случайные тепловые флуктуации приводят к локальным флуктуациям плотности и свободной энергии системы. Колебания плотности приводят к образованию кластеров<sup>20</sup> (скоплений атомов), называемых зародышами, которые могут расти за счет присоединения атомов из паровой фазы. Размер зародыша определяется уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_l}{kTr}, \quad (2.19)$$

где  $p$  – давление пересыщенного пара,  $p_0$  – давление насыщенного пара,  $\gamma$  – удельная поверхностная энергия кластера,  $v_l$  – объем молекулы в капле жидкости, образованной конденсацией пара,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, а  $r$  – радиус зародыша (предполагается, что он сферический).

Из-за высокого давления паров зародыши малого размера могут распадаться – растворяться в паровой фазе. Зародыши с радиусом  $r$  меньше критического радиуса  $r_c$  не могут расти, а зародыши с  $r > r_c$  могут. Однако образование ядер (то есть зародышевых капель) требует преодоления некоторого энергетического барьера. Это можно проиллюстрировать, рассмотрев изменение свободной энергии при образовании сферического ядра радиуса  $r$ . Увеличение свободной энергии можно записать как:

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v, \quad (2.20)$$

где  $\Delta G_n$  – изменение свободной энергии,  $r$  – радиус ядра,  $\gamma$  – поверхностная энергия границы раздела пар-жидкость,  $\Delta G_v$  – изменение объемной свободной энергии.

Первый член справа – это положительный вклад поверхностной свободной энергии. Второе слагаемое представляет собой вклад изменения объемной свободной энергии. Уменьшение свободной энергии  $\Delta G_v$  при переходе от пара к жидкости может быть определено формулой [48]:

$$\Delta G_v = \frac{kT}{v_l} \ln \frac{p}{p_0}, \quad (2.21)$$

где  $v_l$  – объем молекулы в жидкости.

Подставляя  $\Delta G_v$  в формулу (2.20) получим:

$$\Delta G_n = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{kT}{v_l} \ln \frac{p}{p_0}. \quad (2.22)$$

Для предельного случая, когда отношение пересыщения  $S = p/p_0 = 1$ , второе слагаемое в правой части исчезает, и  $\Delta G_n$  монотонно возрастает по параболическому

<sup>20</sup> В химии под кластером понимается соединение со связью металл-металл, однако в данном случае речь идет о физической интерпретации слова кластер, обозначающего локальное скопление атомов (прим. ред.).

закону. При  $S < 1$  кривая  $\Delta G_n$  возрастает более круто, в связи с тем, что второе слагаемое справа становится положительным, усиливая эффект из-за поверхностной свободной энергии. При  $S > 1$  второе слагаемое в правой части является отрицательным, и это обеспечивает существование максимума  $\Delta G_n$  при некотором критическом радиусе  $r_c$ , как схематически показано на рисунке 2.17.

Если предположить, что  $d(\Delta G_n)/dr = 0$ , то критический радиус  $r_c$  может быть определен как:

$$r_c = \frac{2\gamma v_l}{kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)}. \quad (2.23)$$

Подставляя  $r_c$  в формулу (2.22), найдем выражение, описывающее высоту барьера свободной энергии, преодоление которого необходимо для роста зародыша:

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 v_l^2}{3[kT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)]^2} = \frac{4}{3}\pi r_c^2 \gamma. \quad (2.24)$$

Подводя итог, можно сказать, что достаточное увеличение коэффициента пересыщения  $S = p/p_0$  в конечном итоге приводит к увеличению скорости, с которой атомы (молекулы) в паре сталкиваются с зародышами, что приводит к снижению  $\Delta G_c$  и  $r_c$  до такой степени, что вероятность роста зародыша до сверхкритического размера повышается. В этих условиях гомогенное зародышеобразование с образованием жидких капель становится эффективным процессом.

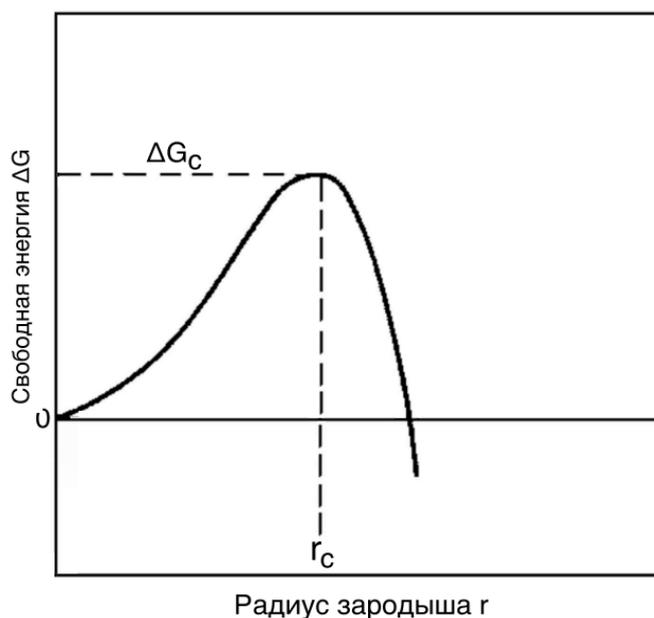


Рисунок 2.17. Схематическое изображение изменения свободной энергии в зависимости от радиуса сферической капли. Должен быть достигнут некоторый критический размер, прежде чем зародыш станет стабильным

Скорость зародышеобразования  $I$  связана со скоростью образования критических зародышей, поскольку только они могут расти с образованием жидких капель. При псевдотермодинамическом рассмотрении перехода пара в жидкость величина

$I$  пропорциональна  $\exp(-\Delta G_c/kT)$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $\Delta G_c$  определяется формулой (2.24). Скорость роста зародышей также будет зависеть от частоты, с которой атомы присоединяются к ним из паровой фазы, что может быть выражено как  $[v \exp(-G_m/kT)]$ , где  $v$  – характерная частота, а  $\Delta G_m$  – энергия активации миграции атома. При  $v = kT/h$ , где  $h$  – постоянная Планка, приблизительное выражение для скорости зародышеобразования может быть представлено выражением (47):

$$I \approx \frac{NkT}{h} \exp \frac{-\Delta G_m}{kT} \exp \frac{-16\pi\gamma^3 v_1^2}{3kT [kT \ln(\frac{p}{p_0})]^2}, \quad (2.25)$$

где  $N$  – число атомов в единице объема фазы, подвергающейся превращению.

Гомогенное зародышеобразование твердых частиц из жидких растворов происходит при многих методах синтеза керамических порошков. Общие аспекты образования зародышей из жидкостей и растворов представлены в [49]. В водном растворе ионы металлов гидратируются [50]. Предполагается, что зародыши из гидратированных ионов металлов образуются в результате постепенного добавления ионов друг к другу в процессе полимеризации. Эти многоядерные ионы являются предшественниками зародышеобразования. Когда концентрация многоядерных ионов увеличивается выше некоторой минимальной концентрации пресыщения, наблюдается гомогенное зародышеобразование с образованием твердых ядер. Скорость зарождения частиц из раствора можно выразить как [49]:

$$I \approx \frac{2Nv_s(kT\gamma)^{\frac{1}{2}}}{h} \exp \frac{-\Delta G_a}{kT} \exp \frac{-16\pi\gamma^3 v_s^2}{3k^3 T^3 [\ln(\frac{C_{ss}}{C_s})]^2}, \quad (2.26)$$

где  $N$  – число ионов в единице объема в растворе,  $v_s$  – объем молекулы в твердой фазе,  $\gamma$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-жидкость,  $\Delta G_a$  – энергия активации переноса иона к твердой поверхности,  $C_{ss}$  – перенасыщенная концентрация, а  $C_s$  – насыщенная концентрация ионов в растворе. Скорость зарождения сильно зависит от отношения перенасыщения  $C_{ss}/C_s$ .

#### *Рост частиц путем переосаждения*

Зародыши, как правило, имеют очень маленькие размеры, но даже за короткое время различные зародыши могут вырасти до разных размеров. Следовательно, исходная система для роста не является монодисперсной. Зародыши, образованные в пересыщенном растворе, могут расти за счет переноса растворенных веществ (ионов или молекул) к поверхности зародыша, конденсации и встраивания новых ионов на поверхности растущих зародышей. Скорость роста частиц в этом случае может определяться:

1. диффузией к частице;
2. добавлением нового материала к частице в форме поверхностной реакции.

Возникающие специфические механизмы и их взаимодействие контролируют окончательные характеристики размеров частиц.

#### *Рост частиц, контролируемый диффузией*

Предположим, что частицы находятся далеко друг от друга, так что каждая из них может расти с собственной скоростью. В таком случае диффузия растворенных ионов к

растущей частице (предположительно сферической с радиусом  $r$ ) может быть описана первым законом Фика. Поток  $J$  через любую сферическую поверхность радиуса  $x$  определяется как:

$$J = 4\pi x^2 D \frac{dC}{dx}, \quad (2.27)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии растворенного вещества через раствор, а  $C$  – его концентрация.

Если предположить, что концентрация насыщения на поверхности частицы равна  $C_s$  и поддерживается постоянной, и, что концентрация растворенного вещества вдали от частицы равна  $C_\infty$ , между частицей и окружающей средой устанавливается градиент концентрации, который становится постоянным за время порядка  $r^2/D$ . В этом стационарном состоянии поток  $J$  не зависит от  $x$ , и интегрирование уравнения (2.27) дает:

$$J = 4\pi r D (C_\infty - C_s). \quad (2.28)$$

Скорость роста радиуса частицы в этом случае равна:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{JV_s}{4\pi r^2} = \frac{DV_s(C_\infty - C_s)}{r}, \quad (2.29)$$

где  $V_s$  – молярный объем твердого вещества, осаждаемого на частицу.

Уравнение (2.29) также можно записать в виде:

$$\frac{d(r^2)}{dt} = 2DV_s(C_\infty - C_s). \quad (2.30)$$

Из уравнения (2.30) следует, что квадрат радиуса всех частиц увеличивается с одинаково постоянной скоростью независимо от исходного размера частицы. Вывод уравнения (2.30) имеет ряд упрощений. Однако, при более строгом рассмотрении показано, что для диффузионно-контролируемого роста,  $d(r^2)/dt$  одинаков для частиц любого размера, но не обязательно постоянен во времени [51].

Если абсолютная величина распределения частиц по размерам равна  $\Delta r$  для среднего радиуса  $r$  и  $\Delta r_0$  для среднего радиуса  $r_0$  исходной системы, то из уравнения (2.30) может быть получено следующее соотношение:

$$\frac{\Delta r}{\Delta r_0} = \frac{r_0}{r} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta r}{r} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \frac{\Delta r_0}{r_0}. \quad (2.31)$$

Соотношение (2.31) показывает, что абсолютная величина распределения частиц по размерам становится более узкой в отношении  $r_0/r$ , а относительная величина распределения уменьшается еще быстрее в отношении  $(r_0/r)^2$ .

#### *Рост частиц, контролируемый реакцией на поверхности*

Каждый новый слой атомов, образующийся на поверхности растущей частицы, должен сначала образовать на поверхности зародыш с помощью процесса, отличающегося от гомогенного зародышеобразования, описанного ранее. Можно выделить два механизма роста, называемые *моноядерным* ростом и *многоядерным* ростом (рисунок 2.18).

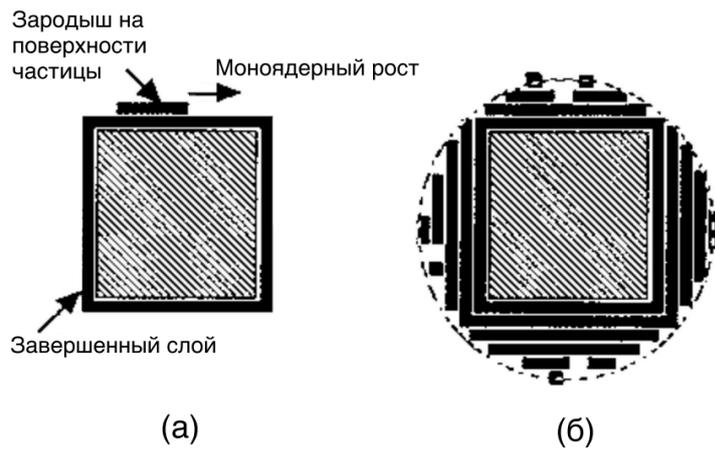


Рисунок 2.18. Зародышеобразование слоев вокруг частицы для (а) моноядерного роста и (б) многоядерного роста

В случае моноядерного механизма роста на поверхности частицы образуется зародыш, и требуется некоторое время для завершения построения слоя, прежде чем на его поверхности появится новый слой. Следовательно, рост продолжается слой за слоем, и поверхность таких частиц выглядит гранёной (фасетной). Такому механизму роста соответствует следующее уравнение [40]:

$$\frac{dr}{dt} = K_1 r^2, \quad (2.32)$$

где  $K_1$  является константой. Относительная ширина распределения частиц по размерам определяется как (2.33) и увеличивается при увеличении отношения  $r/r_0$ .

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r}{r_0} \frac{\Delta r_0}{r_0}. \quad (2.33)$$

В многоядерном механизме роста скорость образования новых зародышей на поверхности частицы превышает скорость формирования слоя. Скорость роста частицы не зависит от площади ее поверхности и определяется соотношением [40]:

$$\frac{dr}{dt} = K_2, \quad (2.34)$$

где  $K_2$  – постоянная.

В этом случае относительная ширина распределения уменьшается при увеличении отношения  $r/r_0$ .

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{r_0}{r} \frac{\Delta r_0}{r_0}. \quad (2.35)$$

#### *Контролируемое распределение размера частиц*

Базовые принципы метода осаждения из раствора для получения частиц порошка с достаточно узким распределением по размерам были выдвинуты более 50 лет назад ЛаМером и Динегаром [52]. Основная идея может быть представлена в виде диаграммы, показанной на рисунке 2.19, часто называемой *диаграммой ЛаМера*. По мере прохождения реакции, концентрация осаждаемого растворенного вещества  $C_x$  увеличивается до значения насыщения  $C_s$  или выше. Если раствор не содержит

посторонних включений, а стенки контейнера чистые и гладкие, то  $C_x$  может значительно превысить  $C_s$  и получится пересыщенный раствор. В конечном итоге критическая концентрация пересыщения  $C_{ss}$  будет достигнута через некоторое время  $t_1$ , и произойдет гомогенное зародышеобразование и рост частиц растворенного вещества, что приведет к снижению  $C_x$  до значения ниже  $C_{ss}$  через время  $t_2$ . Дальнейший рост частиц происходит путем диффузии растворенного вещества через жидкий раствор и осаждения на поверхности существующих твердых частиц. В конечном итоге, рост частиц прекращается через время  $t_3$ , когда  $C_x = C_s$ .

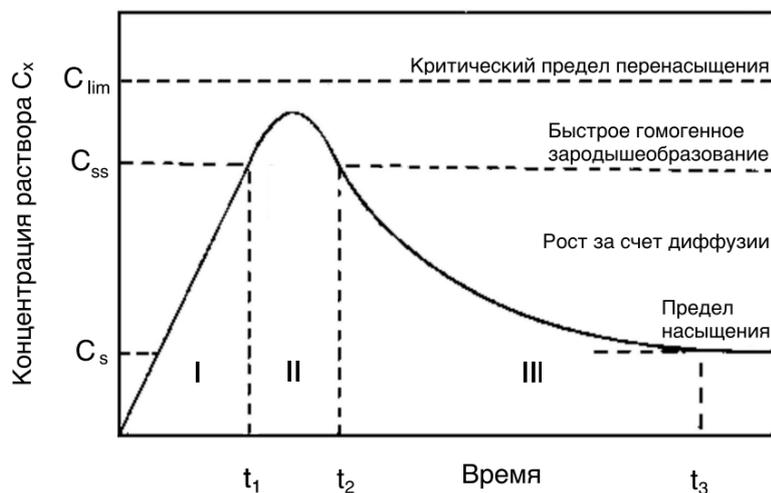


Рисунок 2.19. Схематическое представление концентрации растворенного вещества в зависимости  $C_x$  от времени при зародышеобразовании и росте частиц из раствора [52]

Становится очевидным, что если мы хотим получить частицы с близким размером, то за короткий промежуток времени  $t_2 - t_1$  должен произойти один короткий пик зародышеобразования. Одним из способов достижения этого является использование низкой концентрации реагента. Кроме того, равномерный рост частиц требует медленного выхода (выпадения) растворенного вещества из раствора, что позволяет обеспечить диффузию растворенного вещества к существующим частицам без резкого локального изменения концентрации и появления нового пика зародышеобразования. Этот механизм образования зародышей с последующим диффузионно-контролируемым ростом относится только к первичным зародышам и не применим к описанию образования частиц, являющихся агрегатами более мелких первичных частиц.

#### *Рост частиц с помощью агрегации*

Электронные микрофотографии высокого разрешения частиц, синтезированных с использованием метода осаждения из раствора, показывают, что частицы состоят из агрегатов гораздо более мелких первичных частиц. Частицы диоксида титана, полученные методом Штобера, состоят из первичных частиц, размер которых меньше  $\sim 10$  нм (рисунок 2.20а). Просвечивающая электронная микроскопия частиц  $\text{CeO}_2$ , синтезированных гидролизом солей нитрата церия в присутствии сульфат-ионов [53], показывает, что гексагональные частицы состоят из более мелких первичных частиц сферической формы (рисунок 2.20б). Основываясь на исследованиях синтеза частиц  $\text{SiO}_2$  методом Штобера, в работах [54,55] была разработана модель, в которой рост частиц описывается процессом агрегации мелких частиц, а не диффузией растворенного вещества к существующим частицам. С использованием теории ДЛФО (теория агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем) для стабильности коллоидных систем (см. Главу 4), было показано, что при одинаковых плотностях

поверхностного заряда, барьер агрегации увеличивается с размером для двух частиц одинакового размера, так что их скорость агрегации уменьшается в геометрической прогрессии. Однако мелкие частицы агрегируют с крупными частицами быстрее, чем с аналогичными мелкими частицами. Согласно модели, во время реакции осаждения первые зародыши быстро растут за счет агрегации до коллоидно-стабильного размера. Эти частицы затем улавливают свежесформированные зародыши и более мелкие агрегаты. Таким образом, образование частиц с одинаковым размером достигается за счет скорости агрегации, зависящей от размера.

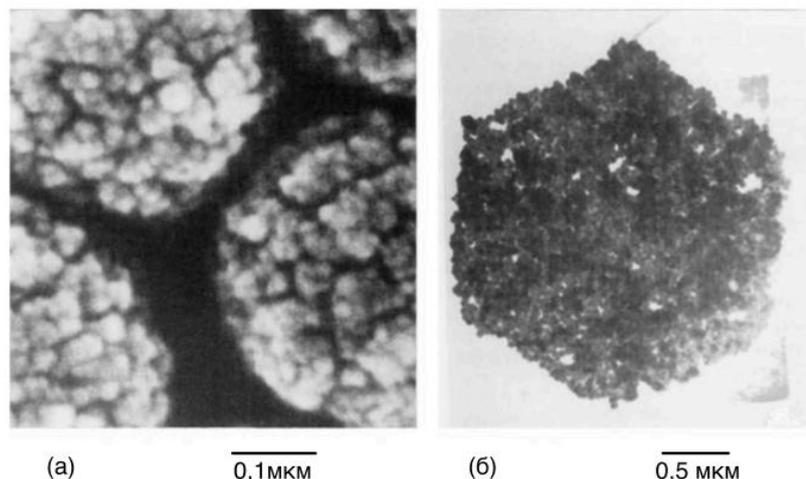


Рисунок 2.20. (а) Микрофотография частиц  $\text{TiO}_2$ , полученных методом Штобера, показывающая, что частицы состоят из гораздо более мелких первичных частиц. (Предоставлено А. М. Glaeser.) (б) ПЭМ микрофотография частиц гексагонального  $\text{CeO}_2$ , синтезированного гидролизом солей нитрата церия в присутствии сульфат-ионов, показывающая, что гексагональные частицы состоят из гораздо меньших первичных частиц сферической формы [53]

#### *Рост частиц по механизму Оствальдовского созревания*

Частицы в жидкости также могут расти в результате процесса, при котором меньшие частицы растворяются, а растворенное вещество осаждается на более крупных частицах. Этот тип роста (*огрубления*), называется *Оствальдовским созреванием*. Укрупнение частиц, выпадающих в твердой среде, может происходить с помощью аналогичного процесса, и теория процесса Оствальда, которую иногда называют теорией Лифшица-Слезова-Вагнера (ЛСВ), подробно описана в Главе 10. Перенос вещества от более мелких частиц к более крупным частицам контролируется (1) диффузией через жидкость или (2) реакцией на границе раздела жидкость–твердое тело (растворение имеющихся частиц или осаждение растворенного вещества на поверхности имеющихся частиц). Средний радиус  $\langle r \rangle$  частиц (предполагается, что они сферические) увеличивается со временем  $t$  в соответствии с выражением (2.36):

$$\langle r \rangle^m = \langle r_0 \rangle^m + Kt, \quad (2.36)$$

где  $\langle r_0 \rangle$  – начальный средний радиус частиц,  $K$  – постоянная, подчиняющаяся соотношению Аррениуса, а  $m$  – показатель степени, зависящий от механизма ( $m = 2$ , если рост контролируется реакцией на границе раздела и  $m = 3$ , если рост контролируется диффузией через жидкую среду).

Независимо от начальной величины, распределение частиц по размерам достигает самоподобного распределения, поскольку оно зависит только от  $r/\langle r \rangle$  и не зависит от времени. Максимальный разброс составляет  $2\langle r \rangle$  для механизма поверхностной реакции и  $(3/2)\langle r \rangle$  для диффузионного механизма. Поэтому созревание Оствальда само по себе не может привести к получению монодисперсной системы частиц.

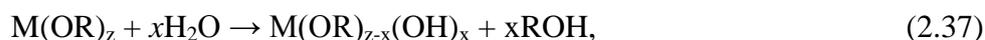
#### *Способы реализации осаждения частиц из раствора*

Наиболее просто метод осаждения реализуется для получения простых оксидов или обводненных оксидов (также называемых гидроксидами или гидратированными оксидами). Осаждение обычно достигается реакциями гидролиза. Можно выделить два основных способа:

1. гидролиз металлоорганических соединений (например, алкоксидов металлов) в спиртовом растворе, обычно называемый методом Штобера;
2. гидролиз водного раствора солей металлов (в этом направлении значительная работа была проделана Матиевичем).

#### *Гидролиз растворов алкоксидов металлов*

Алкоксиды металлов имеют общую формулу  $M(OR)_z$ , где  $z$  представляет собой целое число, равное валентности металла  $M$ , а  $R$  представляет собой алкильную цепь (см. Главу 5). Их можно рассматривать как производные либо спирта  $ROH$ , в котором водород замещен металлом  $M$ , либо гидроксида металла  $M(OH)_z$ , в котором водород замещен алкильной группой. Реакции включают гидролиз:



с последующей конденсацией и полимеризацией с дегидратацией:



Штобер с соавторами [56] провели систематическое исследование факторов, которые контролируют получение мелких однородных частиц  $SiO_2$  гидролизом алкоксидов кремния в присутствии  $NH_3$ . Аммиак использовался для получения значений pH в щелочном диапазоне. При гидролизе тетраэтоксид кремния  $Si(OC_2H_5)_4$ , обычно называемого ТЭОС, с этанолом в качестве растворителя, размер частиц порошка зависит от отношения концентрации  $H_2O$  к TEOS и от концентрации  $NH_3$ , но не зависел от концентрации ТЭОС (в диапазоне 0,02–0,50 моль/дм<sup>3</sup>). На рисунке 2.21 показана общая корреляция между размером частиц и концентрациями  $H_2O$  и  $NH_3$  для концентрации ТЭОС 0,28 моль/дм<sup>3</sup>. Размеры частиц варьировались от 0,05 до 0,90 мкм и были очень однородными, как показано на рисунке 2.22. Также было установлено влияние типа спиртовых растворителей и различных алкоксидов кремния на размер частиц. Скорости реакции были самыми высокими с метанолом и самыми низкими с н-бутанолом. Аналогично, в сопоставимых условиях реакции, размеры частиц были самыми маленькими в метаноле и самыми большими в н-бутаноле. Самые быстрые реакции (менее 1 мин) и наименьшие размеры (менее 0,2 мкм) были получены с тетраметоксидом кремния, в то время как тетрапентоксид кремния реагировал медленно (~ 24 ч) и приводил к получению довольно крупных частиц.

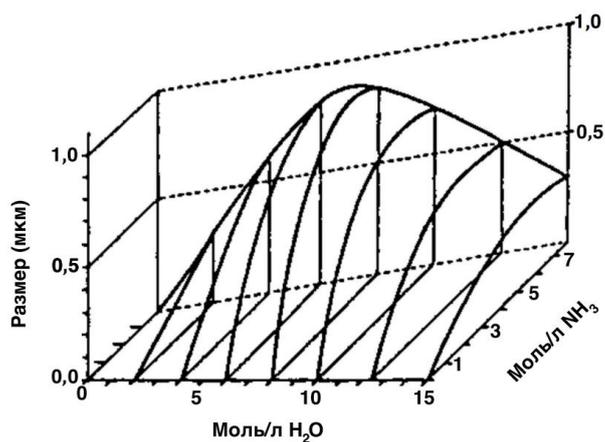


Рисунок 2.21. Корреляция между размером частиц и концентрациями воды и аммиака при гидролизе 0,28 моль/дм<sup>3</sup> раствора тетраэтоксид кремния в этаноле [56]

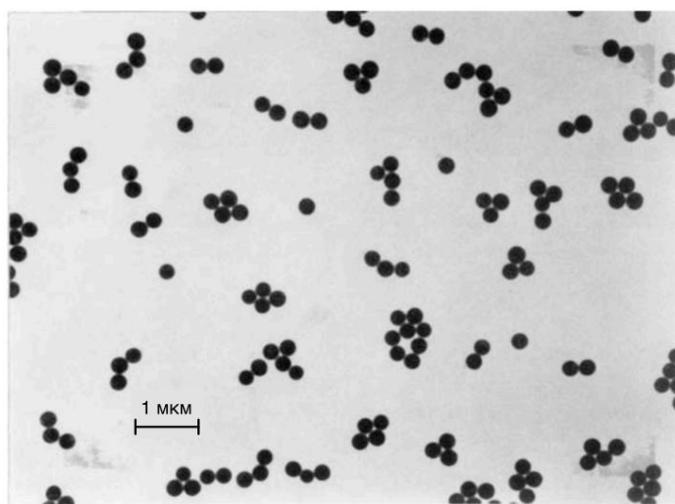
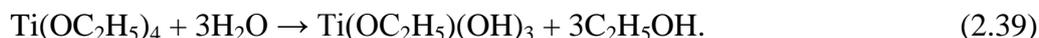
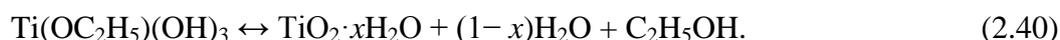


Рисунок 2.22. Сферы SiO<sub>2</sub>, полученные гидролизом раствора тетраэтоксид кремния в этаноле [56]

Контролируемый гидролиз алкоксидов металлов с тех пор использовался для приготовления тонких порошков некоторых других простых оксидов. В Главе 1 была упомянута работа [57] по получению, компактированию и спеканию монодисперсных порошков TiO<sub>2</sub>. Более поздняя работа [58] дала некоторое представление о механизме гидролиза Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>. Алкоксид реагирует с водой, образуя мономерные продукты гидролиза в соответствии со следующей реакцией:



Однако нельзя исключать присутствие димеров и тримеров гидролизных частиц. Полимеризация мономера с получением гидратированного оксида представлена следующей реакцией:



Таким образом, общая реакция может быть представлена как:



По данным термогравиметрического анализа значение  $x$  составляет от 0,5 до 1 [58].

Большинство алкоксидов металлов легко гидролизуются в присутствии воды, поэтому необходимо соблюдать строгие условия для получения порошков с контролируемыми характеристиками. Реакции чувствительны к концентрации реагентов, pH и температуре. Таким методом производят порошки оксидов или гидратированных оксидов. Следует отметить, получаемые этим методом частицы обычно являются аморфными и могут представлять собой агломераты гораздо более мелких частиц (рисунок 2.20а).

#### *Гидролиз растворов солей металлов*

Способы получения однородных частиц порошка путем гидролиза растворов солей металлов были разработаны Матиевичем [45, 46, 59-61]. По сравнению с гидролизом алкоксидов металлов, данный способ позволяет получать более широкий спектр химических соединений, включая оксиды или гидратированные оксиды, сульфаты, карбонаты, фосфаты и сульфиды. Однако количество экспериментальных параметров, которые необходимо контролировать для получения однородных частиц, обычно больше. К ним относятся: концентрация солей металлов, химический состав солей, используемых в качестве исходных материалов, температура, pH раствора и наличие анионов и катионов, которые образуют промежуточные комплексы. Несмотря на то, что могут быть получены частицы различных размеров и форм (рисунок 2.23), морфология конечных частиц не может быть предсказана заранее [59, 60]. Кроме того, могут быть получены как аморфные, так и кристаллические частицы, при этом факторы, влияющие на это, в настоящее время не до конца ясны [61].

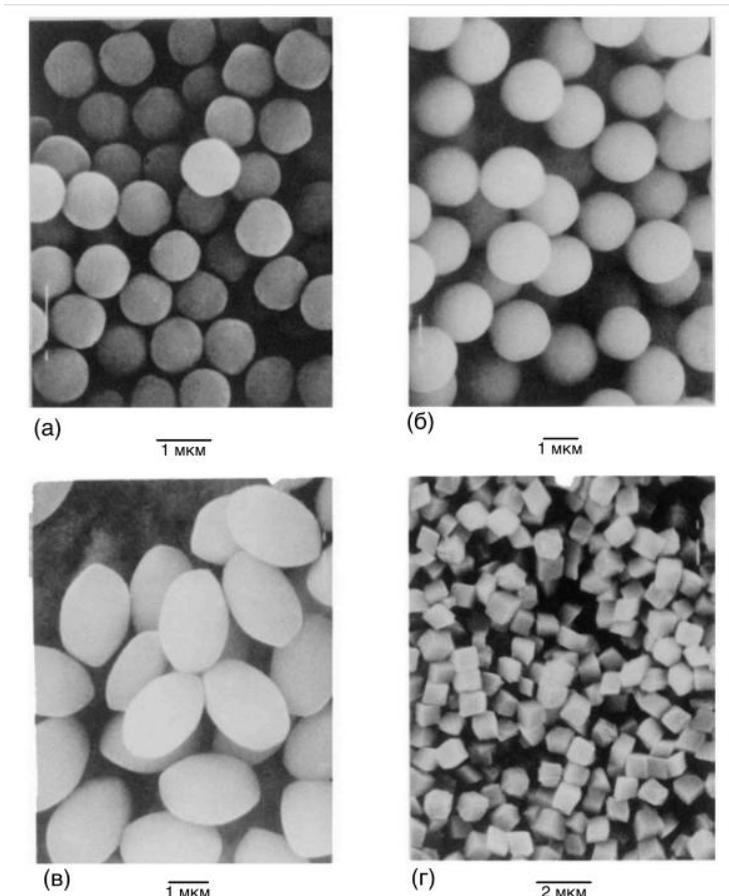
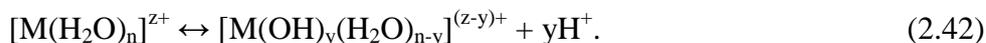


Рисунок 2.23 – Примеры размеров, форм и химических составов порошков, полученных осаждением, из растворов солей металлов, показывающие частицы (а) гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), (б) сульфида кадмия, (в) оксида железа (III) и (г) карбоната кальция [59].

Ионы металлов, как было указано ранее, в водном растворе обычно гидратированы [50]. Условия гомогенного осаждения однородных частиц могут быть обеспечены методом усиленного гидролиза. Этот метод основан на стимулировании депротонирования гидратированных катионов путем нагревания раствора при повышенных температурах (90–100 °С). Для металла М с валентностью z реакция может быть записана в виде:



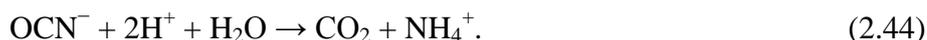
Растворимые гидроксильированные комплексы, образующиеся в результате реакции гидролиза, образуют затравки для зародышеобразования частиц. Они могут генерироваться с подходящей скоростью для достижения зарождения и роста однородных частиц путем регулирования температуры и рН. В принципе необходимо выдерживать растворы только при повышенных температурах (состаривать). На практике, однако, процесс очень чувствителен к незначительным изменениям условий. Кроме того, решающую роль в протекании реакции играют анионы, отличные от гидроксид-ионов. Некоторые анионы сильно координированы с ионами металлов и также осаждаются вместе с твёрдой фазой фиксированного стехиометрического состава. В других случаях анионы могут быть легко удалены из продукта путем выщелачивания (промывания). Наконец, в некоторых случаях анионы влияют на морфологию частиц, не будучи включенными в осажденное твердое вещество. Поэтому конкретные условия для осаждения однородных частиц должны корректироваться от случая к случаю.

В качестве примера чувствительности реакций к изменению условий можно рассмотреть синтез сферических гидратированных частиц оксида алюминия с узким распределением по размерам [62]. Растворы  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $KAl(SO_4)_2$ , смесь  $Al(NO_3)_3$  и  $Al_2(SO_4)_3$  или смесь  $Al_2(SO_4)_3$  и  $Na_2SO_4$  выдерживались в пробирках из стекла марки Рухе, герметизированных крышками с тефлоновым покрытием, при  $98 \pm 2$  °С до 84 часов. Значение рН свежеприготовленных растворов составило 4,1, а после выдержки и охлаждения до комнатной температуры – 3,1. Частицы с одинаковым размером были получены только тогда, когда концентрация Al составляла от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, при условии, что молярное отношение  $[Al^{3+}]$  к  $[SO_4^{2-}]$  лежало в диапазоне между 0,5 и 1. При постоянной концентрации Al, размер частиц увеличивается с увеличением концентрации сульфата. Температура выдержки является критическим параметром: при температуре ниже 90 °С частицы не образуются, а лучшие результаты получены при 98 °С. Наконец, частицы имеют постоянный химический состав, что указывает на то, что один или несколько конкретных основных сульфатных комплексов алюминия были прекурсором для зародышеобразования частиц оксида алюминия.

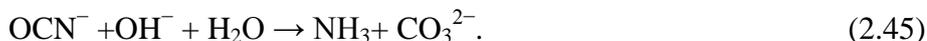
Условия образования и роста однородных частиц в растворе также могут быть достигнуты медленным высвобождением анионов из органических молекул, таких как мочевины или формамид. Примером является осаждение частиц основного карбоната иттрия из раствора хлорида иттрия  $YCl_3$  и мочевины  $(NH_2)_2CO$  [63]. Частицы одинакового размера были получены путем выдерживания в течение 2,5 ч при 90 °С в растворе  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $YCl_3$  и 0,5 моль/дм<sup>3</sup> мочевины (рисунок 2.24а). Однако растворы  $YCl_3$ , содержащие более высокие концентрации мочевины, при выдерживании при 115 °С в течение 18 ч приводили к образованию вытянутых частиц различного размера (рисунок 2.24б). При температуре до 100 °С из водных растворов мочевины образуются ионы аммония и цианата:



В кислых растворах ионы цианата быстро реагируют, согласно:



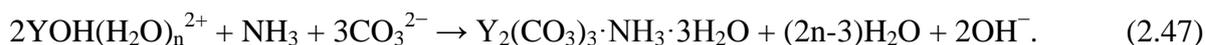
Тогда как в нейтральных и основных растворах образуются карбонат-ионы и аммиак:



Ионы иттрия слабо гидролизуются в воде до  $\text{YOH}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ . В результате высвобождения ионов гидроксония, ускоряется разложение мочевины в соответствии с уравнением (2.44). Общая реакция для осаждения основного карбоната, следовательно, может быть записана в виде:



Для реакции, протекающей при 115 °С, разложение избытка мочевины ( $> 2$  моль/дм<sup>3</sup>) приводит к появлению большого количества ионов  $\text{OH}^-$ , которые меняют среду с кислой на основную (рН 9,7). Реакция цианат-ионов идет по уравнению (2.45). Поэтому осаждение частиц вытянутой формы может быть представлено как:



В дополнение к избытку мочевины и более высокой температуре выдержки, необходимы более длительные времена реакции ( $> 12$  ч), чтобы обеспечить достаточное количество свободного аммиака для доминирования реакции (2.47).

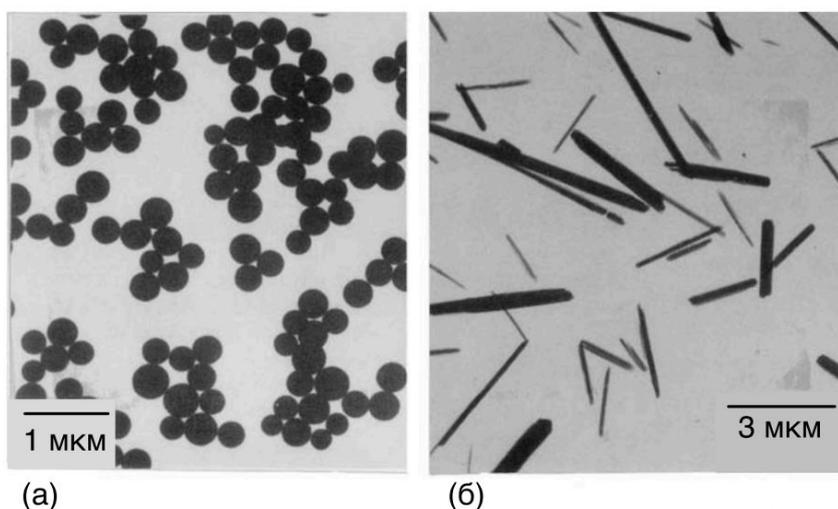


Рисунок 2.24. Частицы, полученные (а) выдержкой в течение 2,5 ч при 90 °С в растворе  $1,5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{YCl}_3$  и 0,5 моль/дм<sup>3</sup> мочевины и (б) выдержкой в течение 18 ч при 115 °С в растворе  $3,0 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>  $\text{YCl}_3$  и 3,3 моль/дм<sup>3</sup> мочевины [63]

#### Осаждение сложных оксидов

Сложные оксиды представляют собой оксиды, такие как титанаты, ферриты и алюминаты, которые содержат более одного металла в химической формуле. Ранее были описаны трудности твердофазной реакции в смеси оксидных порошков, возникающие при синтезе тонких порошков стехиометрического состава и высокой чистоты. Некоторые из

этих трудностей могут быть решены с помощью *соосаждения* из раствора (иногда называемого согидролизом). Обычно используют раствор смешанных алкоксидов, смешанных солей или комбинации солей и алкоксидов. Общая проблема соосаждения состоит в том, что разные реагенты в растворе имеют разные скорости гидролиза, что приводит к сегрегации осажденного материала. Поэтому необходимо найти подходящие условия для достижения однородного осаждения. Рассмотрим приготовление порошков  $MgAl_2O_4$  [64]. Магний и алюминий осаждаются в виде гидроксидов, но условия их осаждения совершенно разные. Гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$  осаждается в слабоосновных условиях (pH 6,5–7,5). Гидроксид магния  $Mg(OH)_2$  полностью осаждается только в сильно основных растворах, таких как раствор NaOH. В случае, когда раствор  $MgCl_2$  и  $AlCl_3$  добавляют к перемешиваемому избытку раствора  $NH_4OH$ , который хранится при pH 9,5–10, образуется однородная смесь  $Al(OH)_3$  и  $2Mg(OH)_2 \cdot Al(OH)_3$ . Прокаливание осажденной смеси при температуре выше  $\sim 400$  °C дает порошок  $MgAl_2O_4$  стехиометрического состава с высокой чистотой и мелким размером частиц.

Метод соосаждения, как правило, дает однородную смесь осадков. Во многих случаях смесь должна быть прокалена при повышенной температуре, чтобы получить желаемый химический состав. Одним из серьезных последствий прокаливания является необходимость последующего измельчения прокаленного порошка, что может приводить к внесению примесей в порошок. Получение порошков цирконата-титаната свинцалантана (PLZT) является хорошим примером, иллюстрирующим совместное использование соосаждения, прокаливания и измельчения [65]. Предпочтительным является получение осадка, который не требует использования прокаливания при повышенной температуре и последующего измельчения. В некоторых случаях осажденный порошок может иметь тот же катионный состав, что и желаемый продукт. Примером является получение  $BaTiO_3$  гидролизом раствора изопропилата бария  $Ba(OC_3H_7)_2$ , и трет-амилата титана  $Ti(OC_5H_{11})_4$ . Этот способ был продемонстрирован в работе [66]. Общая реакция может быть записана в виде:



Алкоксиды растворяют в общем растворителе (например, изопропанол) и кипятят с обратным холодильником в течение 2 ч перед гидролизом. При интенсивном перемешивании раствора медленно, по каплям, добавляют деионизированную, трижды дистиллированную воду. Реакция проводится в атмосфере, свободной от  $CO_2$ , для предотвращения осаждения карбоната бария. После сушки осадка при 50 °C в течение 12 ч в атмосфере гелия, получают стехиометрический порошок  $BaTiO_3$  с чистотой более 99,98% и размером частиц 5–15 нм (с максимальным размером агломерата  $< 1$  мкм). Легирующие добавки могут быть равномерно введены в порошки путем добавления раствора алкоголята металла перед гидролизом.

Гидролиз смеси алкоксидов металлов является достаточно успешным способом синтеза порошков сложных оксидов [67]. Однако, большинство алкоксидов металлов являются дорогостоящими, их гидролиз требует тщательно контролируемых условий из-за их чувствительности к влаге. Контролируемый гидролиз смеси солевых растворов является более сложным, но в работе [61] продемонстрировано его успешное применение для нескольких систем, включая титанат бария и феррит стронция.

#### *Осаждение в гидротермальных условиях*

Осаждение из раствора в гидротермальных условиях известно на протяжении десятилетий как метод синтеза кристаллических частиц оксидов [68]. Интерес к этому методу в последние годы возрос из-за потребности в тонких, чистых порошках при производстве керамики для электронных применений. Процесс включает нагревание

реагентов, часто солей металлов, оксидов, гидроксидов или порошков металлов, в виде раствора или суспензии, обычно в воде, при температурах между кипением и критической точкой воды (100–374 °С) и давлениях до 22,1 МПа (давление паров воды в критической точке). Обычно его проводят в автоклаве из стали, внутренние поверхности которого облицованы пластиком (например, тефлоном) для ограничения коррозии сосуда.

Несколько типов реакций могут быть использованы в гидротермальном синтезе [69]. Их общей особенностью является то, что процесс осаждения продукта происходит за счет принудительного гидролиза при повышенной температуре и давлении. Получаемые таким способом порошки обладают набором желаемых характеристик, однако они также могут иметь и ряд недостатков, так что преимущества этого способа синтеза обычно не полностью реализуются. При гидротермальном синтезе кристаллическую фазу обычно получают таким образом, что последующая стадия прокаливания не требуется, как в случае других методов. Получаемые порошки характеризуются очень мелким размером частиц (10–100 нм), узким распределением по размерам, монокристаллическостью частиц, высокой чистотой и хорошей химической однородностью.

В качестве примера на рисунке 2.25 показаны порошки  $\text{CeO}_2$  (средний размер частиц ~ 15 нм), полученные из суспензии аморфного, гелеобразного оксида церия (гидрата) в гидротермальных условиях (~ 300 °С и давление 10 МПа в течение 4 часов).  $\text{CeO}_2$  имеет кубическую кристаллическую структуру; огранка частиц свидетельствует о том, что они являются кристаллическими. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения также показала, что частицы являются монокристаллами [70]. Недостаток очень мелких порошков состоит в том, что их трудно уплотнять до высокой плотности упаковки частиц, они очень склонны к агломерации, особенно в сухом состоянии. Из-за высокой площади поверхности порошки могут содержать высокую концентрацию химически связанных гидроксильных групп на их поверхностях. Неполное удаление гидроксильных групп перед спеканием может снизить итоговую плотность изготовленного материала.

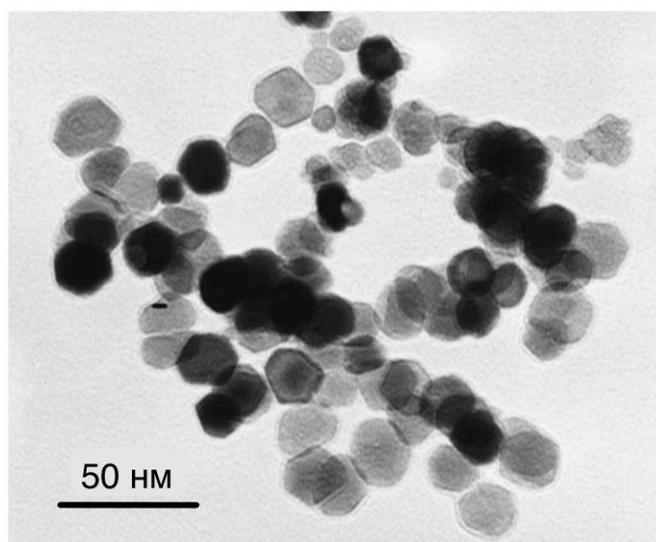


Рисунок 2.25. Порошки  $\text{CeO}_2$ , полученные гидротермальным методом

Гидротермальный синтез порошков  $\text{BaTiO}_3$  был описан много лет назад [71]. В последние годы повышенное внимание уделяется этому методу из-за необходимости использования мелких порошков для производства тонких диэлектрических слоев. Один из методов включает реакцию между гелями  $\text{TiO}_2$  или мелкими частицами анатаза с сильно щелочным ( $\text{pH} > 12\text{--}13$ ) раствором  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  при 150–200 °С, которую можно описать уравнением:



Механизмы такой реакции подробно обсуждались в работе [72]. В зависимости от времени реакции и температуры образуются частицы со средним размером в диапазоне 50–200 нм.

Другой метод заключается в кристаллизации аморфного геля ацетата бария-титана в сильно щелочном растворе гидроксида тетраметиламмония в течение 10–15 ч при 150 °С [73]. Растворение геля и осаждение кристаллических частиц  $\text{BaTiO}_3$  в сочетании с Оствальдовским созреванием приводят к образованию слабо агломерированного порошка со средним размером частиц в диапазоне 200–300 нм.

Гидротермальные порошки  $\text{BaTiO}_3$ , особенно очень мелкие порошки (с размером частиц менее чем  $\sim 100$  нм), полученные при более низких температурах, показывают некоторые структурные характеристики, которые не наблюдаются для более грубых порошков, полученных твердофазной реакцией при более высоких температурах. Дифракция рентгеновских лучей обнаруживает кубическую структуру, которая обычно наблюдается только при температурах выше температуры Кюри сегнетоэлектрика 125–130 °С. Возможные причины кажущейся кубической и несегнетоэлектрической структуры не ясны и подробно описаны в работе [74]. Описанные причины основаны на идее необходимости достижения критического размера кристаллов для проявления сегнетоэлектричества и, в частности, для порошков, полученных осаждением из раствора, а также наличия высокой концентрации точечных дефектов из-за присутствия гидроксильных групп в структуре.

#### *Частицы с покрытием*

Частицы с покрытием, иногда называемые *композиционными частицами*, состоят из частиц выбранного твердого вещества, равномерно покрытых тонким или толстым слоем другого материала. В обзорах рассматривается синтез и использование частиц с покрытием для нескольких применений [75–77]. Использование таких порошков может создать некоторые интересные преимущества при обработке керамик. Тонкие покрытия особенно полезны для изменения характеристик поверхности коллоидных дисперсий и для равномерного включения добавок, таких как спекающие добавки или легирующие добавки. Частицы или включения, покрытые толстыми слоями, могут быть использованы для улучшения спекаемости керамических композитов или композиций, состоящих из сложных оксидов (Глава 11).

Частицы с покрытием могут быть получены несколькими способами. Рассмотрим осаждение из раствора на дисперсные частицы с целью получения частиц, покрытых тонкими или толстыми слоями (рисунок 2.26). Успешное покрытие частиц требует контроля нескольких переменных для получения желаемого взаимодействия между суспензией частиц **A** и материалом **B**, который должен быть осажден из раствора [78]. Возможны несколько типов взаимодействия **A-B**:

1. **B** может гомогенно образовываться в растворе и расти, образуя частицы, которые не взаимодействуют с **A**, давая простые смеси **A** и **B**.

2. Зародыши **B** однородно растут и в конечном итоге гетерокоагулируют с частицами **A**, образуя грубые и неоднородные отложения (агрегаты), особенно если частицы **B** большие.

3. Гомогенно зародившиеся частицы **B** гетерокоагулируют с **A** на ранней стадии, и рост **B** продолжается на этих агрегатах, что приводит к образованию дисперсного покрытия **B** на частицах **A**. Покрытие будет более гомогенным, чем то, которое образовалось в случае (2), особенно если частицы **B** очень маленькие по сравнению с **A**.

4. **В** образуется гетерогенно на поверхности **А**, и в результате роста образуется равномерный слой **В** на **А**. Такой вариант наиболее желателен при нанесении гладких покрытий на мелкие частицы.

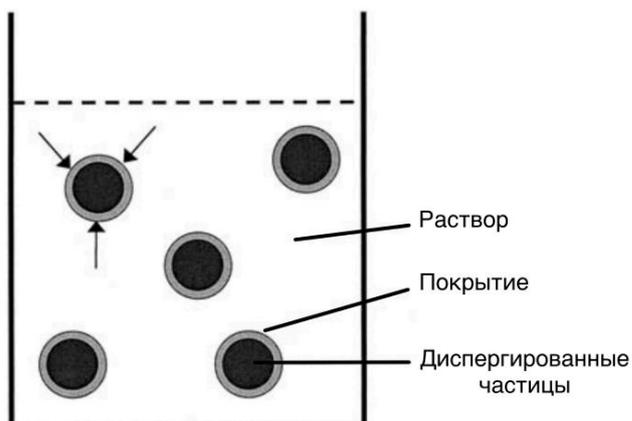


Рисунок 2.26. Схема приготовления покрытых частиц осадением из раствора на диспергированные частицы

Чтобы получить частицы, покрытые таким способом, необходимо выполнить ряд ключевых требований:

– *разделение этапов зародышеобразования и роста*

Рисунок 2.27 представляет собой модифицированную версию диаграммы ЛаМера, рассмотренной ранее для однородного осаждения монодисперсных частиц (рисунок 2.19). Кривая **а** на рисунке 2.27 отображает случай единичного пика гомогенного зародышеобразования с последующим ростом. В случае, когда частицы **А** присутствуют в растворе, гетерогенное зародышеобразование может инициироваться на их поверхности, если концентрация растворенного вещества достигает критической концентрации для гетерогенного зародышеобразования  $C_h$ . Для получения частиц с равномерным покрытием важно иметь один резкий пик гетерогенного зародышеобразования (кривая **в**) без достижения  $C_{ss}$ ;

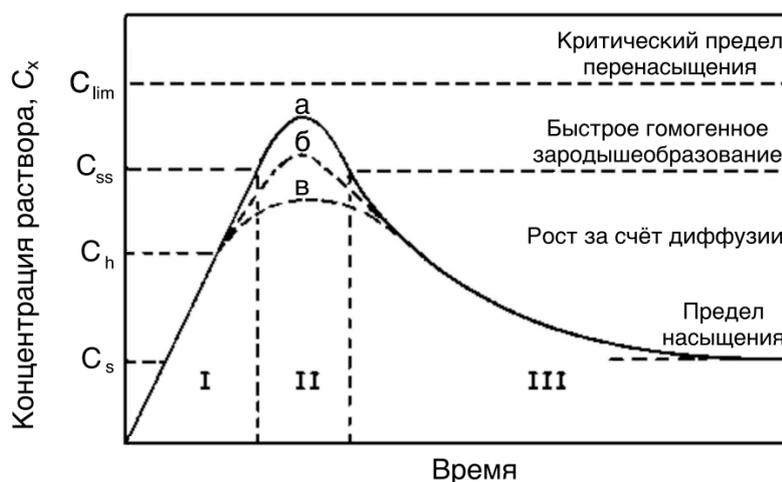


Рисунок 2.27. Модифицированная диаграмма ЛаМера для образования частиц с покрытием путем осаждения из раствора

– *коллоидная стабильность дисперсии*

Для получения хорошо диспергированных частиц с покрытием, суспензия порошка должна быть устойчивой к флокуляции и осаждению во время зарождения и роста

покрытия. Агломераты, образующиеся на этих стадиях, могут оказаться связаны вновь образованными поверхностными слоями, что существенно затруднит их дальнейшее диспергирование.

– площадь поверхности частицы ядра

Площадь поверхности частицы **A** должна быть достаточной для того, чтобы концентрация растворенного вещества не достигала величины  $C_{ss}$ ; в противном случае будет образовываться система, состоящая из частиц **A**, покрытых **B**, и свободных частиц **B** (кривая б). Соответствующая площадь поверхности частицы **A** связана со скоростью образования в ходе реакции растворенного вещества –  $r_g$  и скоростью удаления растворенного вещества путем осаждения –  $r_r$ . Величина минимальной площади поверхности частицы, доступной для осаждения  $A_{min}$  связана с максимальной концентрацией растворенного вещества  $C_{max}$  так, чтобы избежать гомогенного осаждения. Для заданного значения  $r_g$ , при условии достаточно концентрированных суспензий, так что реакция на границе раздела контролируется скоростью,  $A_{min}$  определяется из выражения:

$$r_g = KA_{min}(C_{ss} - C_s), \quad (2.50)$$

где  $K$  – постоянная и  $C_{max} = C_{ss}$ .

Максимальная для осаждения площадь поверхности  $A_{max}$  должна быть такой, чтобы концентрация растворенного вещества превышала  $C_h$ , в противном случае будет получено только частичное покрытие. Следовательно, также должно выполняться следующее уравнение:

$$r_g = KA_{max}(C_h - C_s). \quad (2.51)$$

Максимальная производительность и набор экспериментальных условий к тому же связаны с максимальным значением отношения  $A_{max}/A_{min}$ . Приравнявая уравнения (2.50) и (2.51) получаем:

$$\frac{A_{max}}{A_{min}} = 1 + [(C_{ss} - C_h)/(C_h - C_s)]. \quad (2.52)$$

Оптимальные условия, т.е. обеспечивающие нанесение покрытия в суспензиях с высокой концентрацией частиц, высокой производительностью и простотой обработки, в решающей степени зависят от того, насколько близки значения  $C_h$  и  $C_s$ , и от разницы между  $C_{ss}$  и  $C_h$ . Должны быть найдены такие условия, чтобы (1) значение  $C_h$  было близко к  $C_s$ , чтобы гетерогенное зародышеобразование могло начаться вскоре после прохождения  $C_s$ , и (2) значение  $C_{ss}$  было намного больше, чем  $C_s$ , так чтобы область гомогенного осаждения была значительно удалена от области гетерогенного осаждения. На практике  $A_{min}$  может быть найдено методом проб и ошибок для данного значения  $r_g$ , а для частиц с известным размером, путем уменьшения концентрации частиц в суспензии до появления свободных осадков. Если  $A_{min}$  оказывается низким, то, в соответствии с уравнением (2.50), разница  $C_{ss} - C_s$  относительно велика, и покрытие частиц в суспензии становится возможным. Если условия, исключающие гомогенное осаждение, труднодостижимы, можно реализовать подход, заключающийся в предварительной обработке поверхности частиц катализатором зародышеобразования.

В литературе описаны несколько примеров условий, используемых при получении частиц с покрытием осаждением из раствора:  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [79],  $\text{TiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [80], оксид алюминия (гидратированный) на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , оксид хрома (гидратированный) на  $\text{TiO}_2$  [81],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на волокнах  $\text{SiC}$  [82],  $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  на  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [78], основной карбонат иттрия  $\text{YOHCO}_3$  или  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [83],  $\text{ZnO}$  на  $\text{ZrO}_2$  [84]. Степень кристалличности осажденного материала может оказывать заметное влияние на морфологию покрытия. В

принципе, покрытие может быть аморфным, поликристаллическим или монокристаллическим. Гладкие и однородные покрытия легче получить для аморфных систем [77, 81], тогда как поликристаллические покрытия образуют несколько шероховатых слоев [85]. Даже для аморфных покрытий морфология может зависеть от условий реакции, как, например, для покрытий  $\text{SiO}_2$ , нанесенных на  $\text{YOHCO}_3$  при комнатной температуре и при  $80^\circ\text{C}$  (рисунок 2.28) [86].

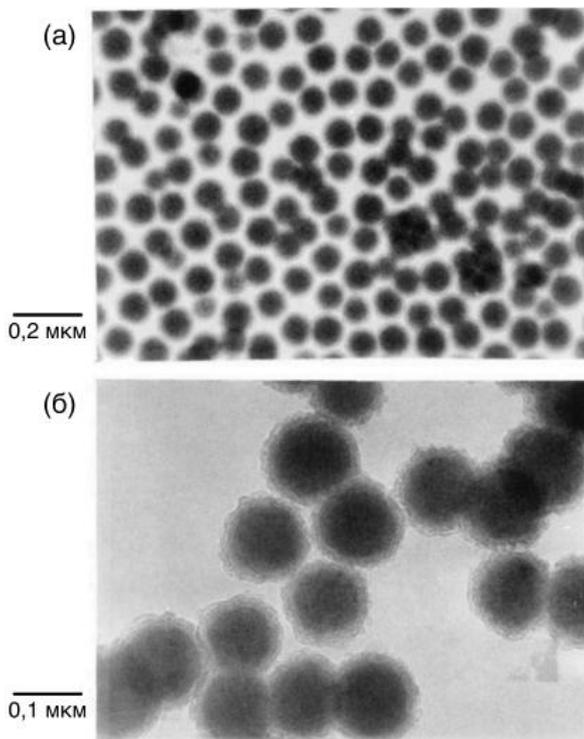
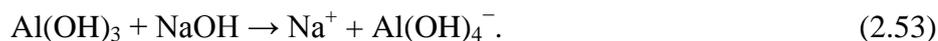


Рисунок 2.28. Микрофотография частиц основного карбоната иттрия ( $\text{YOHCO}_3$ ), покрытых  $\text{SiO}_2$ , показывающая (а) гладкое покрытие  $\text{SiO}_2$ , когда реакцию проводили при комнатной температуре, и (б) шероховатое покрытие  $\text{SiO}_2$ , сформированное при более высокой температуре реакции ( $80^\circ\text{C}$ ). Просвечивающая электронная микроскопия [86]

#### *Промышленное получение порошков осаждением из раствора*

Способы, описанные ранее для синтеза монодисперсных порошков и частиц с покрытием, не оказали существенного влияния на промышленное производство, потому что они являются достаточно дорогими. Совместное осаждение и гидротермальные методы находят некоторое применение, особенно для синтеза многокомпонентных оксидов (например,  $\text{BaTiO}_3$ ) для электронных применений и для очень мелких порошков.

Для промышленного производства порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  используется метод Байера. Бокситное сырье сначала физически обогащается, а затем вываривается с добавлением  $\text{NaOH}$  при повышенной температуре. Во время вываривания большая часть гидратированного глинозема переходит в раствор в виде алюмината натрия:



Нерастворимые примеси удаляются отстаиванием и фильтрацией. После охлаждения в раствор добавляют мелкие частицы гиббсита  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В этом случае частицы гиббсита обеспечивают центры зародышеобразования для роста  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Полученный осадок классифицируют, промывают для удаления  $\text{Na}$  и затем прокаливают. Порошки  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с различными размерами частиц получают путем прокаливания при температуре  $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$  с последующим измельчением и классификацией. Путем прокаливания при более

высоких температурах (~ 1650 °С) получают табулярные глиноземы, применяемые в качестве огнеупоров.

### 2.5.2.2. Испарение жидкости

Как было отмечено ранее, испарение жидкости представляет собой другой метод доведения раствора до состояния перенасыщения, вызывающий тем самым зарождение и рост частиц. Самый простой случай – это испарение раствора одной соли. Для получения мелких частиц зародышеобразование должно быть быстрым, а рост медленным. Для этого необходимо, чтобы раствор очень быстро оказывался в состоянии перенасыщения, чтобы за короткое время образовалось большое количество зародышей. Один из способов, позволяющих сделать это, является разделение раствора на очень маленькие капли так, чтобы площадь поверхности, на которой происходит испарение, значительно увеличилась. В случае раствора, состоящего из двух или более солей, необходимо иметь в виду следующую проблему. В таких растворах соли обычно имеют разные растворимости и находятся в разных концентрациях. Испарение такого раствора будет приводить к различным скоростям выпадения осадка, и к разделению твердых веществ. Образование очень маленьких капель будет ограничивать разделение, поскольку отсутствует перенос массы между индивидуальными каплями. Кроме того, для заданного размера капли размер получаемых твердых частиц снижается с разбавлением раствора. Это означает, что появляется возможность еще сильнее снизить разделение твердых веществ за счет использования разбавленных растворов. Теперь рассмотрим некоторые практические способы получения порошков путем испарения жидких растворов.

#### *Распылительная сушка*

При распылительной сушке раствор разбивается на мелкие капли распылителем и поступает в сушильную камеру (рисунок 2.29). Взаимодействие образованных мелких капель с атмосферой сушильной камеры (горячим воздухом) приводит к испарению влаги. Продукт, состоящий из сухих частиц соли металла, движется в воздушном потоке, выходящем из камеры, и собирается с помощью мешка-коллектора или циклона.

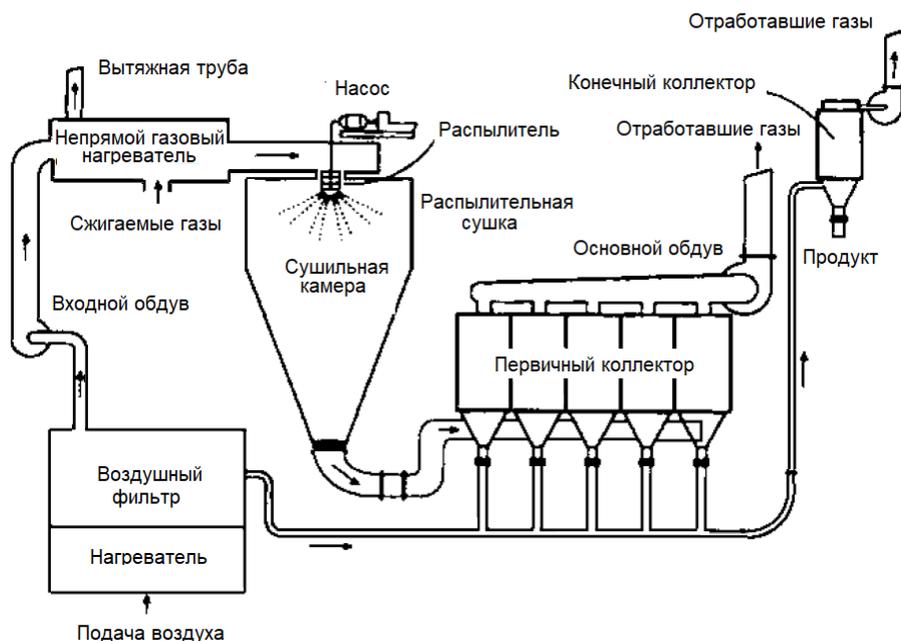


Рисунок 2.29. Схема распылительной сушки для производства порошков

Принципы, оборудование и области применения распылительной сушки подробно описаны в работе [87]. Распылители обычно классифицируются в зависимости от способа подачи энергии для получения капель. При роторном распылении (часто называемом центробежным распылением) раствор разгоняется до высокой скорости с помощью вращающегося диска, расположенного в верхней части сушильной камеры, а затем подается в сушильную камеру. При распылении под давлением раствор распыляется в камеру из форсунок. Пневматическое распыление реализуется в случае, когда на раствор воздействует высокоскоростной поток газа из сопла. Ультразвуковое распыление реализуется при пропускании раствора через пьезоэлектрическое устройство, приводящее к появлению капель за счет вибрации. С помощью описанных выше методов могут быть получены капли в размер от менее чем 10 мкм до более чем 100 мкм.

При распылительной сушке обычно используют водные растворы солей металлов. Часто используются сульфаты и хлориды из-за их высокой растворимости в воде. Температура, структура потока горячего воздуха, а также конструкция сушильной камеры определяют скорость удаления влаги из капли и максимальную температуру, действующую на каплю (обычно менее  $\sim 300$  °C). Основными параметрами распыляемого раствора являются: размер капли, а также концентрация и состав соли металла. Эти параметры контролируют размер образующихся первичных частиц, а также размер и морфологию агломератов. Морфология агломерата не очень критична при распылительной сушке растворов, поскольку характеристики частиц в значительной степени определяются последующими этапами прокаливания и измельчения. При подходящих условиях могут быть получены сферические агломераты с размером первичных частиц  $\sim 0,1$  мкм или менее. Поскольку температура в сушильной камере обычно недостаточна для того, чтобы вызвать разложение или твердофазную реакцию, высушенная распылением соль должна быть подвергнута дополнительным стадиям обработки, таким как прокаливание и измельчение, для достижения подходящих характеристик.

Было обнаружено, что распылительная сушка растворов эффективна при приготовлении порошков ферритов [88]. Для феррита Ni-Zn раствор сульфатов разбивали на капли (10–20 мкм) с помощью роторного распылителя. Порошок, полученный распылительной сушкой, имел форму полых сфер, по размеру совпадающих с исходными каплями. После прокаливания при 800–1000 °C получался полностью прореагировавший порошок, состоящий из агломератов с размером первичных частиц  $\sim 0,2$  мкм. Измельченный порошок (размер частиц  $< 1$  мкм) уплотнялся и спекался до плотности, близкой к теоретическому значению.

### *Пиролиз аэрозолей (Спрей-пиролиз)*

При использовании более высокой температуры и реакционной (например, окислительной) атмосферы растворы солей металлов могут быть высушены и подвергнуты разложению непосредственно за одну стадию. Эта методика имеет несколько названий: пиролиз аэрозолей, спекание с распылением, распылительная реакция, разложение растворов испарением. В этой книге будет использован термин спрей-пиролиз. Обзор, охватывающий принципы, параметры процесса и применение спрей-пиролиза для получения керамических порошков, приведен в работе [89].

Стадии образования плотной частицы из капли раствора схематически показаны на рисунке 2.30. Капля подвергается испарению, и концентрация растворенного вещества во внешнем слое увеличивается выше предела перенасыщения, что приводит к осаждению мелких частиц. За осаждением следует стадия сушки, на которой пар должен диффундировать через поры в осажденном слое. Разложение осажденных солей приводит к образованию пористых частиц, состоящих из очень мелких зерен, которые в конечном итоге и нагреваются для получения плотных частиц. На практике в процессе

распылительного пиролиза могут быть получены различные по морфологии частицы, некоторые из которых показаны на рисунке 2.31. Для изготовления технической керамики плотные частицы порошка предпочтительнее частиц с высокой пористостью или полый оболочкой, поскольку для них не требуется последующая стадия измельчения. Понимание ключевых условий обработки полезно для достижения желаемых характеристик частиц.

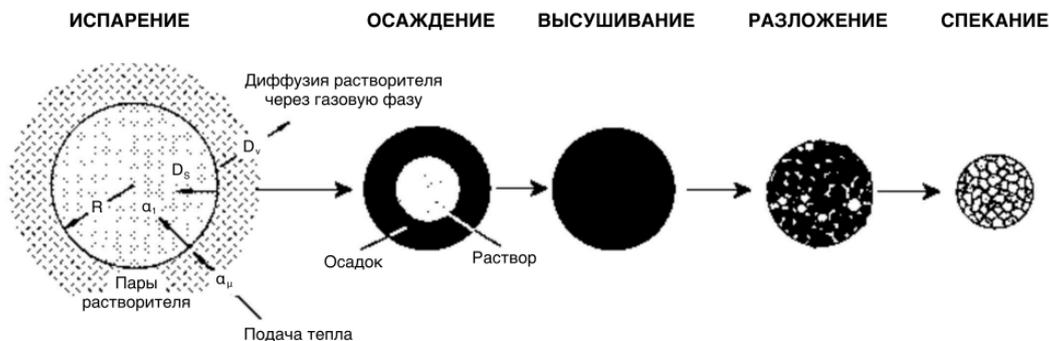


Рисунок 2.30. Схематическое изображение этапов процесса спрей-пиролиза [89]

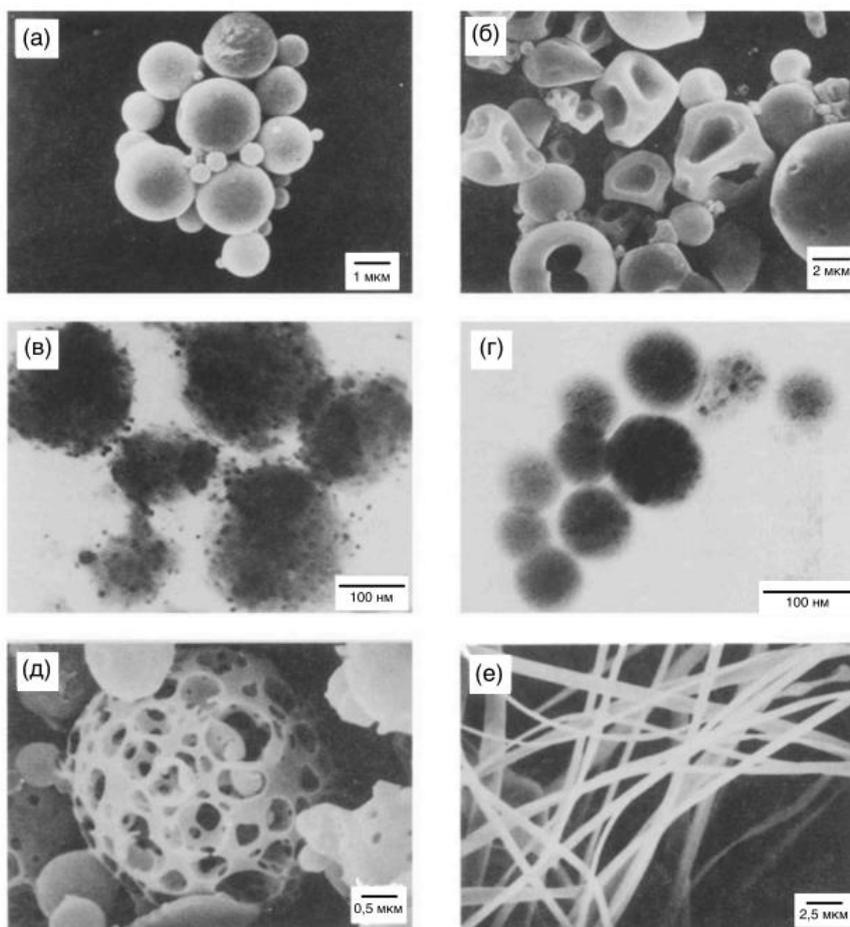


Рисунок 2.31. Примеры частиц различной морфологии, полученных в процессе спрей-пиролиза [89]

На рисунке 2.32 схематически показано, как условия, приводящие к осаждению в капле, и химический состав раствора влияют на морфологию и микроструктуру частиц. Если требуется получение плотных частицы, должны быть сформированы условия для гомогенного зародышеобразования и роста в капле раствора (этот случай называется

объемным осаждением, см. рисунок 2.32а). Этому способствуют небольшой размер капель и медленная сушка, приводящие к уменьшению градиента концентрации растворенного вещества и температуры. Большая разница между концентрацией пересыщения  $C_{ss}$  и концентрацией насыщения  $C_s$  растворенного вещества в растворе увеличивает скорость зародышеобразования (см. рисунок 2.19 и уравнение (2.26)). Также важно иметь высокий  $C_s$  (т.е. высокую растворимость вещества) и положительный температурный коэффициент растворимости растворенного вещества, чтобы было доступно достаточное количество растворенного вещества для образования заполненных агломератов соприкасающихся первичных частиц. Кроме того, осажденные твердые вещества не должны быть термопластичными или плавиться на стадии разложения.

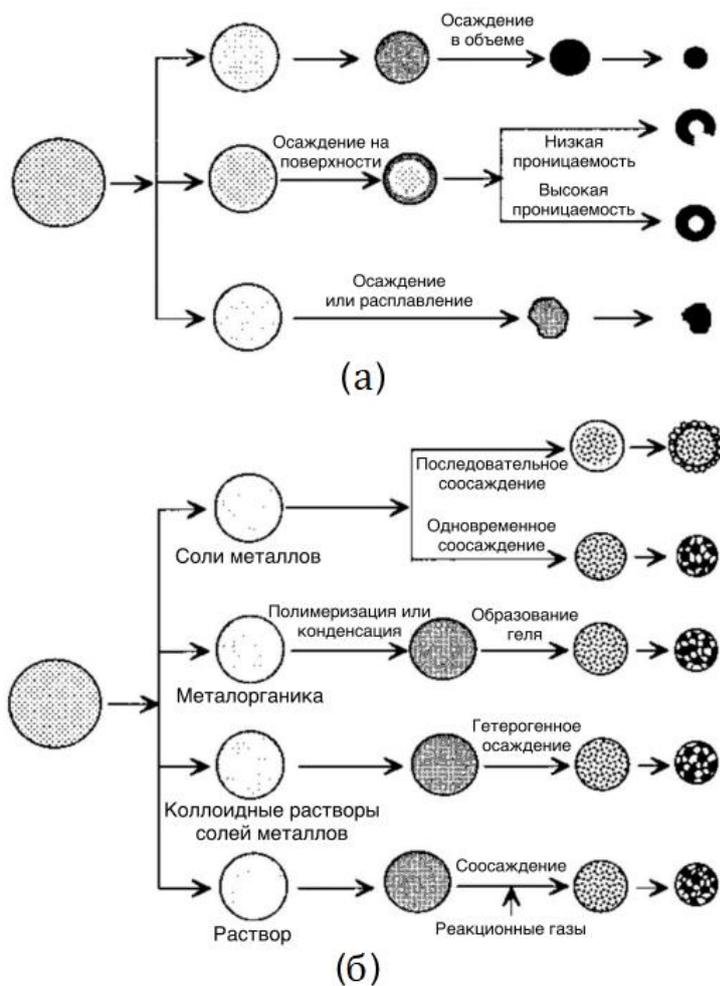


Рисунок 2.32. Влияние условий осаждения и характеристик затравки на (а) морфологию частиц и (б) микроструктуру составных частиц при спрей-пиролизе [89]

Рисунок 2.32б иллюстрирует существование ряда возможностей для синтеза многокомпонентных и композитных частиц с различными микроструктурными характеристиками.

Сушка капли, содержащей мелкие частицы, существенно отличается от сушки жидкой капли. Мелкие частицы препятствуют выходу паров растворителя, и, если температура сушильной камеры слишком высока, может произойти кипение раствора, что приведет к набуханию или разрушению капли. Кроме того, сочетание мелких пор между частицами и быстрой сушки капли может приводить к появлению высоких капиллярных напряжений и разрушению частицы (см. Главу 5). Важно добиться полного разложения высушенных солей перед спеканием. Для небольшого лабораторного оборудования, в

котором время разложения мало, нитраты и ацетаты предпочтительнее сульфатов из-за их более низких температур разложения. Однако ацетаты имеют низкую растворимость, в то же время нитраты, ацетаты и сульфаты могут приводить к внесению нежелательных примесей в порошок. Хлориды и оксихлориды используются в промышленности из-за их высокой растворимости, но коррозионные свойства газов, образующихся при разложении, и вредное влияние остаточного хлора на последующее спекание могут быть источником проблем. Чтобы в полной мере использовать преимущества процесса спрей-пиролиза получаемые частицы должны быть плотными. При условии воздействия достаточно высокой температуры, мелкие поры между первичными частицами и короткие времена столкновения частиц способствуют образованию плотных частиц.

#### *Распылительная сушка суспензий*

Суспензии мелких частиц также могут быть высушены методом распылительной сушки. При этом жидкость удаляется таким образом, чтобы ограничить агломерацию высушенного порошка до масштаба, равного или меньшего, чем размер капли. Ограничение масштаба агломерации обеспечивает преимущества с точки зрения повышения однородности засыпки и последующего спекания. Пример порошка, полученного распылительной сушкой суспензии, показан на рисунке 2.33 для мелких частиц титаната-цирконата свинца, которые были синтезированы путем осаждения из раствора перед процессом распылительной сушки [90]. Распылительная сушка суспензий используется в промышленных масштабах для гранулирования мелких порошков и контроля характеристик их текучести<sup>21</sup> и уплотнения во время прессования и подробно рассмотрена в Главе 6. Распылительная сушка также используется для множества других применений в пищевой, химической и фармацевтической промышленности [87].

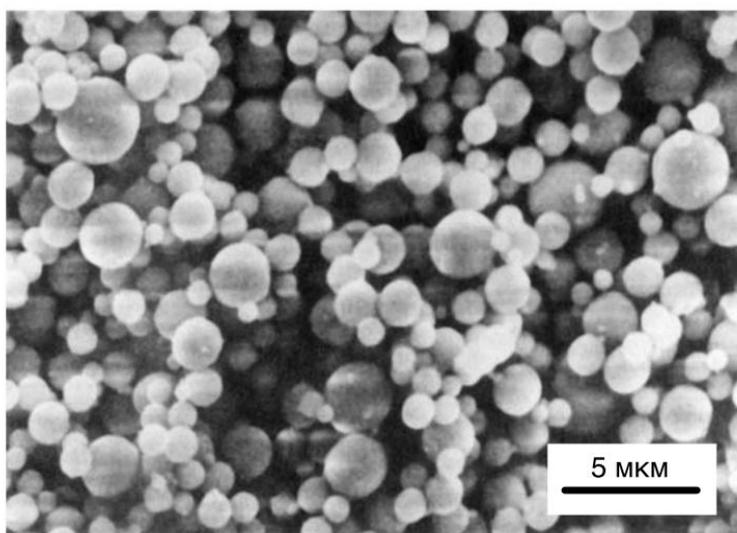


Рисунок 2.33. Микрофотография порошка титаната-цирконата свинца, полученного распылительной сушкой суспензии. Растровая электронная микроскопия [90]

#### *Сублимационная сушка*

При сублимационной сушке раствор соли металла разбивается с помощью распылителя на мелкие капли, которые затем быстро замораживаются путем распыления в холодную ванну с несмешивающейся жидкостью, такой как гексан и сухой лед, или

<sup>21</sup> Текучесть порошка характеризует его способность высыпаться (вытекать) из отверстия заданного размера (прим. ред.).

непосредственно в жидкий азот. Замороженные капли помещают в охлаждаемую вакуумную камеру и растворитель удаляют под действием вакуума сублимацией без какого-либо плавления. Система может быть немного нагрета для облегчения сублимации. Эта технология позволяет получить сферические агломераты из мелких первичных частиц с размером агломерата, равным размеру замороженных капель. Размер первичных частиц (в диапазоне 10–500 нм) зависит от таких параметров обработки, как скорость замерзания, концентрация соли металла в растворе и химический состав соли. После сушки соль разлагается при повышенных температурах с образованием оксида.

Как было рассмотрено для распылительной сушки, разбиение раствора на капли служит для ограничения агломерации или разделения твердых частиц до размера капли. Растворимость большинства солей уменьшается с понижением температуры, и быстрое охлаждение капель при сублимационной сушке очень быстро приводит к формированию из них частиц перенасыщенных твердых растворов. Следовательно, зарождение частиц происходит быстро, а рост медленно, так что размер частиц в замороженной капле может быть очень маленьким. По сравнению с испарением жидкости при распылительной сушке процесс перенасыщения является относительно более быстрым, так что сублимационная сушка дает намного более мелкие первичные частицы с более высокой площадью поверхности на единицу массы. Сообщалось, что для сублимированных порошков площадь поверхности достигает  $60 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Сублимационная сушка растворов использовалась в лабораторных масштабах для приготовления порошков ферритов и оксидов. Лабораторное оборудование и методы описаны в работе [91]. Было обнаружено, что литий-ферритные порошки  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$ , полученные путем сублимационной сушки раствора оксалатов, имеют более низкие температуры спекания и обеспечивают лучший контроль размера зерна по сравнению с аналогичными порошками, полученными распылительной сушкой [92]. Следует отметить, что метод сублимационной сушки также применим для сушки суспензий. Было обнаружено, что порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученные сублимационной сушкой суспензий, состоят из мягких агломератов, которые легко разрушаются [93]. Прессование таких порошков приводит к получению заготовок с высокой степенью однородности.

### 2.5.2.3. Гелевые методы

В случаях, когда требуется хорошая химическая однородность, в качестве промежуточной стадии синтеза керамических порошков применяются методы получения полужесткого геля или высоковязких смол из жидких компонентов раствора. Особенно это актуально для сложных оксидов. Порошок обычно получают разложением геля или смолы с последующим измельчением и прокаливанием. При образовании геля или смолы смешивание исходных компонентов происходит на атомном уровне посредством процесса полимеризации. При условии, что ни один из компонентов не улетучивается во время стадий разложения и прокаливании, катионный состав порошка может быть идентичным составу исходного раствора. Следовательно, эти методы позволяют получать порошок с хорошей химической однородностью. Недостатком таких методов является то, что продукт разложения обычно получается не в форме порошка, а в форме обожженных комков. Эти комки должны быть измельчены и прокалены для достижения желаемых характеристик порошка. Гелевые методы для керамических порошков в настоящее время используются в основном в лабораторных масштабах. Ключевые особенности методов описаны в этом разделе.

#### *Золь-гель метод*

Золь-гель метод, используемый для получения керамик, уже был описан в Главе 1, и будет обсуждаться более подробно в Главе 5. Как было показано ранее, этот процесс лучше всего подходит для получения пленок и волокон и, при аккуратной сушке, для

немногих монокристаллических керамик. Здесь мы хотели бы отметить, что этот процесс, хотя и является дорогим, все же может быть использован для производства порошков. Процедура получения порошка включает в себя образование полимерного геля путем гидролиза, конденсации и гелеобразования раствора алколята металла, который сушат и измельчают для получения порошка. При производстве не требуется тщательно контролируемая сушка. Высушенные гели с более низкой вязкостью легче измельчать, а степень загрязнения, вносимого во время измельчения, ниже. Удаление жидкости в сверхкритических условиях почти не дает усадки, так что получается сухой гель с низкой вязкостью. Измельчение обычно проводят в пластиковых сосудах. Было показано, что порошки со стехиометрическим составом муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), полученные при сверхкритической сушке гелей, обладают достаточно высокой способностью к спеканию [94]. Спрессованные порошки спекаются до почти полной плотности при температурах ниже  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , что значительно лучше, чем у муллита, полученного реакцией смеси исходных порошков. Преимущества спекания обусловлены аморфной структурой и большой площадью поверхности порошков, полученных из геля. Однако кристаллизация порошка перед уплотнением или спеканием может значительно снизить эффективность спекания (см. Главу 11).

### Метод Печини

Метод Печини относится к оригинальному процессу [95], разработанному для получения титанатов и ниобатов, применяемых при производстве конденсаторов. С тех пор этот метод был применен ко многим сложным оксидным композициям [96, 97]. Ионы металлов из исходных реагентов, таких как карбонаты, нитраты и алкоксиды, в водном растворе образуют комплексы с карбоновыми кислотами, такими как лимонная кислота. При нагревании с многоатомным спиртом, таким как этиленгликоль, происходит полиэтерификация, и, при удалении избытка жидкости, образуется прозрачная смола. Затем смолу нагревают для разложения органических компонентов, измельчают и прокаливают для получения порошка. На рисунке 2.34 показаны типичные этапы метода Печини для получения порошков  $\text{SrTiO}_3$  [98].

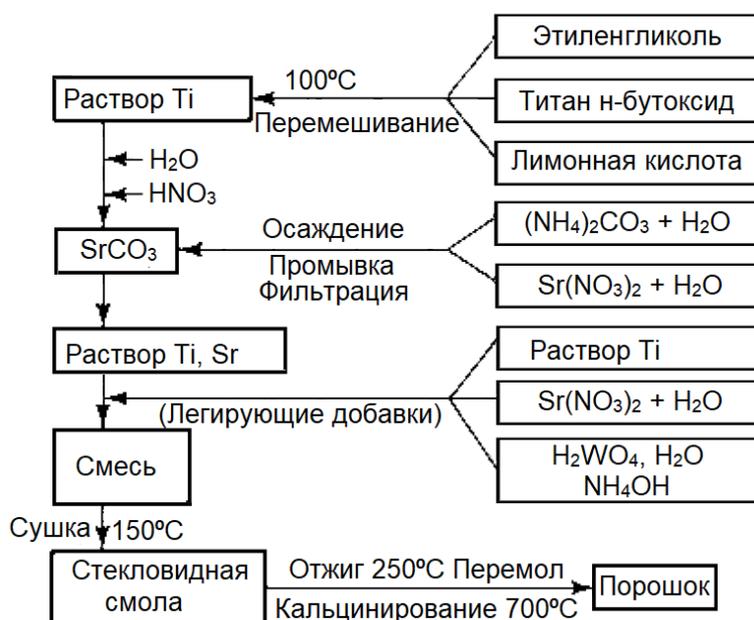


Рисунок 2.34. Схема получения порошка титаната стронция методом Печини [98]

### *Цитратный метод*

Цитратный метод был разработан Марсилли [99] и может быть показан на примере синтеза керамического сверхпроводника  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (100). Нитратные растворы Y, Ba и Cu добавляли к раствору лимонной кислоты, и pH поддерживали на уровне  $\sim 6$  для предотвращения осаждения нитрата бария. Нагревание раствора при температуре  $75^\circ\text{C}$  на воздухе приводило к образованию вязкой жидкости, содержащей многоосновные хелаты. Дальнейшее нагревание при  $85^\circ\text{C}$  в вакууме приводило к образованию аморфного твердого вещества, которое подвергалось пиролизу на воздухе при  $900^\circ\text{C}$  с образованием кристаллического порошка.

### *Глицин-нитратный процесс*

Глицин-нитратный процесс является одним из основных окислительных методов для получения керамических порошков. Высоковязкая масса, полученная в результате испарения раствора нитратов металла и глицина, воспламеняется, образуя порошок [101]. Аминокислота глицин образует комплексы с ионами металлов в растворе, что увеличивает растворимость и предотвращает осаждение ионов металлов при испарении воды. Таким образом, достигается хорошая химическая однородность. Глицин также выполняет еще одну важную функцию: он является топливом для стадии воспламенения, поскольку он окисляется нитрат-ионами. Реакции, происходящие во время воспламенения, являются очень взрывоопасными, и на этом этапе необходимо соблюдать особую осторожность. Поэтому в одном цикле следует использовать небольшие количества материала. В хорошо контролируемых условиях после воспламенения получается рыхлая масса очень мелкого, кристаллического порошка (размер частиц менее десятка нанометров).

По сравнению с методом Печини, измельчение и прокаливание продукта не требуется. Считается, что очень мелкий размер и кристаллическая природа порошка являются прямым результатом кратковременного воздействия высоких температур на стадии воспламенения. При надлежащем контроле глицин-нитратный процесс является относительно недорогим способом получения очень мелких, химически однородных порошков. Этот метод используется для получения простых и сложных оксидов (например, манганитов, хромитов, ферритов и оксидных сверхпроводников).

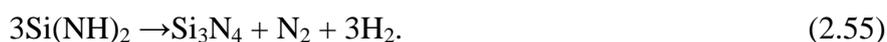
#### **2.5.2.4. Реакции в неводных жидкостях**

Реакции в неводных жидкостях были использованы для синтеза  $Si_3N_4$  и других неоксидных порошков [18]. Преимущество этих методов заключается в более высокой чистоте и более мелком размере частиц порошка по сравнению со способами, которые включают измельчение твердого продукта. Реакция между жидкими  $SiCl_4$  и  $NH_3$  использовалась в промышленном масштабе компанией UBE Industries (Япония) для получения порошка  $Si_3N_4$ .

Первичные продукты реакции являются сложными. Несмотря на то, что реакция может быть записана в следующем виде:



в действительности, происходит более сложная последовательность реакций, включающая образование полимерного диимида кремния и  $NH_4Cl \cdot 3NH_3$ . Диимид кремния разлагается в соответствии с общей реакцией



Продукты, образованные в результате межфазной реакции между жидкими  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$ , собирают, промывают жидким  $\text{NH}_3$  и прокаливают при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  с получением аморфного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Последующее прокаливание при  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  в  $\text{N}_2$  дает кристаллический порошок с размером частиц  $\sim 0,2\text{ мкм}$  (рисунок 2.35). В таблице 2.5 приведены сравнительные характеристики такого порошка с другими коммерчески доступными порошками  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

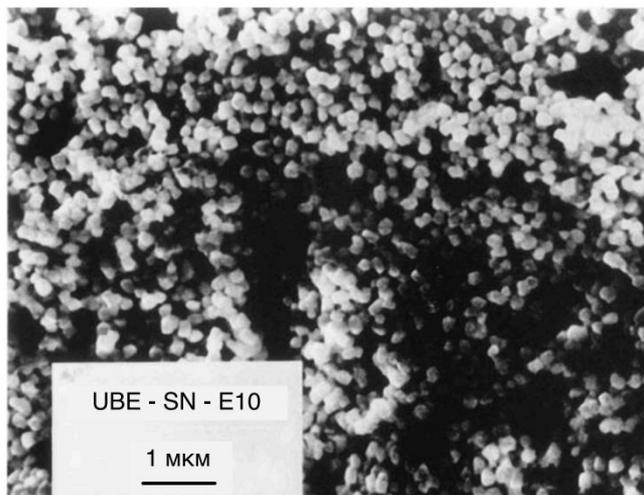


Рисунок 2.35. Микрофотография коммерчески доступного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (UBE-SN-E10), полученного в результате реакции между жидкими  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$ . Растровая электронная микроскопия

### 2.5.3. Парофазные реакции

Реакции с участием паровой фазы широко используются для получения оксидных и неоксидных порошков. Опишем эти методы, уделяя особое внимание приготовлению порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ . Кристаллический  $\text{Si}_3\text{N}_4$  существует в двух разных гексагональных модификациях, обозначенных  $\alpha$  и  $\beta$ , причем  $\alpha$ -форма имеет немного более высокую свободную энергию при температуре образования. Порошки  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  имеют более равноосную форму частиц и спекаются легче, чем  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , частицы которых растут в более вытянутой форме. Поэтому условия получения порошка выбираются таким образом, чтобы максимизировать количество получаемого  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Для карбида кремния существует множество политипов с двумя основными формами, обозначенными  $\alpha$  и  $\beta$ .  $\beta$ -форма устойчивее при более низких температурах и необратимо превращается в  $\alpha$ -форму при  $\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно, порошки, полученные при температуре выше  $\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ , состоят из  $\alpha$ - $\text{SiC}$  (например, в процессе Ачесона, описанном ранее). В производстве материалов  $\text{SiC}$  используются порошки либо  $\alpha$ -формы, либо  $\beta$ -формы. Однако спекание порошков  $\beta$ - $\text{SiC}$  при температуре выше  $\sim 1800\text{--}1900\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к превращению в  $\alpha$ -фазу, что сопровождается ростом зерен (имеющих вид пластин) и ухудшением механических свойств. Поэтому требуется использование очень мелкого порошка  $\beta$ - $\text{SiC}$ , с тем чтобы температура спекания не превышала  $\sim 1800\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рассмотрим методы получения порошков в паровой фазе в следующих категориях: (1) реакции между газом и твердым телом, (2) реакции между газом и жидкостью и (3) реакции между двумя или более газами.

## Свойства коммерчески доступных порошков нитрида кремния

	Метод получения			
	Жидкофазная реакция $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$	Азотирование Si в атмосфере $\text{N}_2$	Карботермическое восстановление $\text{SiO}_2$ в атмосфере $\text{N}_2$	Парофазная реакция $\text{SiCl}_4/\text{NH}_3$
Производитель	UBE	H.C. Stark	Toshiba	ToyaSoda
Марка	SN-E 10	H1	—	TSK TS-7
Металлические примеси (мас.%)	0,02	0,1	0,1	0,01
Неметаллические примеси (мас.%)	2,2	1,7	4,1	1,2
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (мас.%)	95	92	88	90
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (мас.%)	5	4	5	10
$\text{SiO}_2$ (мас.%)	2,5	2,4	5,6	—
Площадь поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ )	11	9	5	12
Средний размер частиц (мкм)	0,2	0,8	1,0	0,5
Насыпная плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ )	1,0	0,6	0,4	0,8

## 2.5.3.1. Реакция между газом и твердым телом

Широко используемый метод получения порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  заключается в прямом азотировании, при котором порошок Si (размер частиц обычно находится в диапазоне 5–20 мкм) реагирует с  $\text{N}_2$  при температурах от 1200 до 1400 °С в течение 10–30 часов. Этот метод используется в промышленности, микрофотография  $\alpha$  порошка, произведенного компанией H.C. Starck (Германия), показана на рисунке 2.36. Параметры и механизмы процесса азотирования очень похожи на те, что описаны в Главе 1 для получения связанного в ходе реакции  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , только вместо спрессованного изделия используется рыхлый слой порошка Si. Порошок  $\text{Si}_3\text{N}_4$  состоит из смеси  $\alpha$  и  $\beta$  фаз. Некоторый контроль относительного количества этих двух фаз достигается путем регулирования температуры реакции, парциального давления газа  $\text{N}_2$  в атмосфере азотирования и чистоты порошка Si.

Порошок нитрида кремния также получают карботермическим восстановлением  $\text{SiO}_2$  в смеси мелких порошков  $\text{SiO}_2$  и C с последующим азотированием при температуре от 1200 до 1400 °С в  $\text{N}_2$ . Этот процесс используется в промышленности компанией Toshiba (Япония). Широкая доступность чистых мелких  $\text{SiO}_2$  и C делает этот метод привлекательной альтернативой азотированию Si.

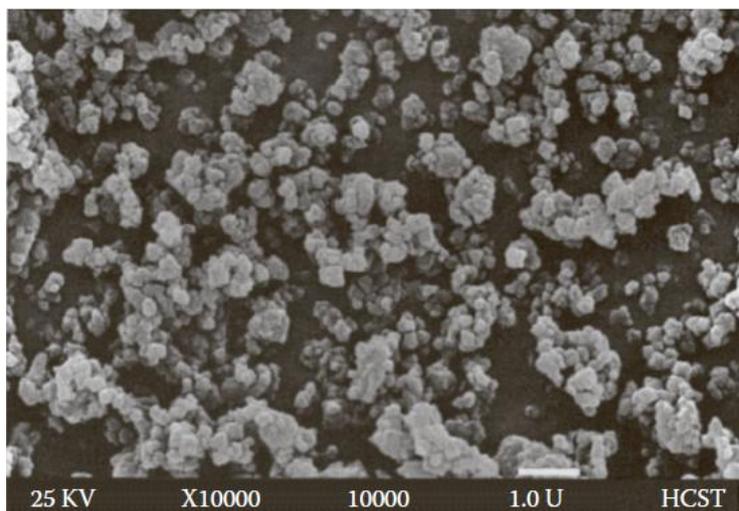
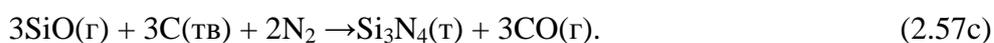


Рисунок 2.36. Микрофотография коммерчески доступного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (LC 12), полученного путем азотирования кремния. Растровая электронная микроскопия

Реакция может быть записана в виде:



в механизме этой реакции участвует газообразный монооксид кремния  $\text{SiO}$ :



Избыток углерода используется в качестве поглотителя кислорода для образования газообразного  $\text{CO}$  и уменьшения количества кислорода на поверхности порошка. Однако любой углерод, остающийся после реакции, должен быть сожжен в окислительной атмосфере, и это может вызвать некоторое повторное окисление поверхности частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Методы азотирования и карботермического восстановления дают сильно агломерированную массу  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , которая требует измельчения, промывки и классификации. Примеси, вводимые в порошок во время этих стадий, могут привести к значительному снижению высокотемпературных механических свойств изготовленного материала.

Двухэтапный процесс, включающий получение мелких металлических частиц с последующим их окислением, был использован для синтеза оксидных порошков с размерами, меньшими, чем несколько десятков нанометров [102, 103]. При этом металл (например,  $\text{Ti}$ ) испаряется в инертной атмосфере (например,  $\text{He}$ ) с давлением  $\sim 100$  Па. Частицы, которые конденсируются в инертной атмосфере, переносятся конвективным потоком газа в холодный кожух, на который они прилипают. Затем в камеру поступает газообразный кислород под давлением  $\sim 5$  кПа для окисления частиц металла. Частицы, наконец, соскребаются с холодного кожуха и собираются. Этот процесс дает оксид  $\text{TiO}_{1,7}$  с низким содержанием кислорода со структурой рутила, но последующий нагрев при  $\sim 300$  °С дает почти стехиометрический состав  $\text{TiO}_{1,95}$ .

### 2.5.3.2. Реакция между газом и жидкостью

В работах [104, 105] было показано, что реакция между жидким тетрахлоридом кремния  $\text{SiCl}_4$  и газом  $\text{NH}_3$  в сухом гексане при  $0^\circ\text{C}$  может быть использована для приготовления тонкого порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с очень низким содержанием металлических примесей ( $<0,03\text{мас.}\%$ ). Как описано ранее для реакции между двумя жидкостями, реакция является сложной, но может быть описана уравнениями (2.54) и (2.55). Порошок, полученный в результате реакции, является аморфным, но кристаллизуется в  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  после длительного нагревания при температурах между  $1200$  и  $1400^\circ\text{C}$ .

### 2.5.3.3. Реакция между двумя и более газами

Типы осадков, которые могут возникнуть в результате реакций между нагретыми газами, показаны на рисунке 2.37 [106]. Пленки, усы (волокна) и объемные кристаллы, как было описано в Главе 1, образуются путем гетерогенного зародышеобразования на твердой поверхности с помощью процесса, известного как химическое осаждение из газовой фазы. Образование частиц происходит путем гомогенного зародышеобразования и роста в газовой фазе и регулируется теми же уравнениями, которые были описаны ранее для зародышеобразования капель жидкости из пересыщенного пара (уравнения (2.19)–(2.25)). Несколько газофазных реакций используются для производства керамических порошков в промышленных и лабораторных масштабах. В этих методах используются различные методы нагрева газов-реагентов в реакторе, в том числе за счет горения газа, электрического, плазменного и лазерного нагрева.

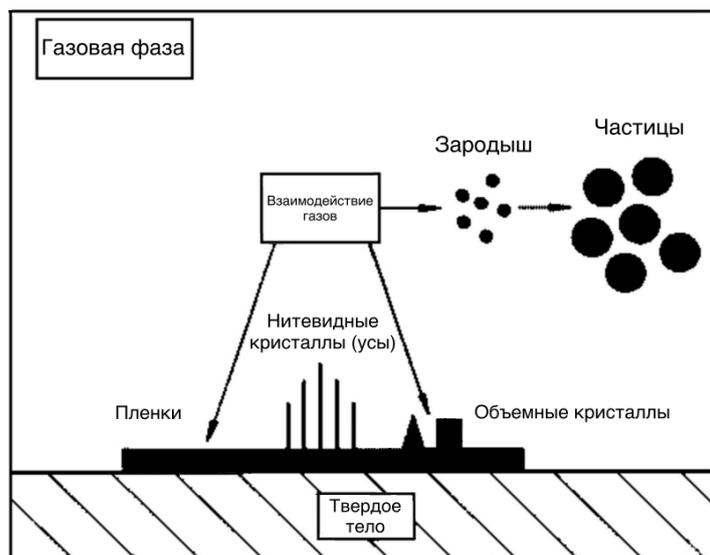
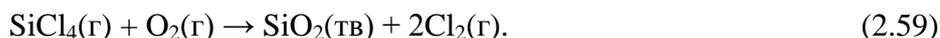


Рисунок 2.37. Принципиальная схема, иллюстрирующая типы осадков, которые могут образовываться в результате реакции между нагретыми газами [106]

Синтез порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , обеспечиваемый за счет горения природного газа, представляет собой два крупнейших промышленных процесса синтеза порошков методом газофазных реакций [107, 108]. Образующиеся в результате этого синтеза частицы показаны на рисунке 2.38, а реакции могут быть записаны в виде:



Хлорид кремния  $\text{SiCl}_4$  реагирует с кислородом в пламени  $\text{H}_2$  ( $\sim 1800$  °С) с образованием единичных сферических капель  $\text{SiO}_2$ . В результате столкновения с другими каплями наблюдается коалесценция и формирование более крупных капель. Как только капли начинают твердеть, они слипаются при столкновении, образуя твердые агрегаты, которые, в свою очередь, тоже продолжают сталкиваться, образуя агломераты. Недостатком процесса является агломерированная природа частиц, как показано на рисунке 2.39 для  $\text{SiO}_2$ . Преимуществами процесса являются: продукт высокой чистоты, полученный в результате использования газов высокой чистоты, простота реакционной системы и масштабирование процесса, что продемонстрировано промышленным производством порошков  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ .



Рисунок 2.38. Схематическое изображение, иллюстрирующее образование первичных частиц, агрегатов и агломератов в газофазных реакциях, нагреваемых пламенем [107]

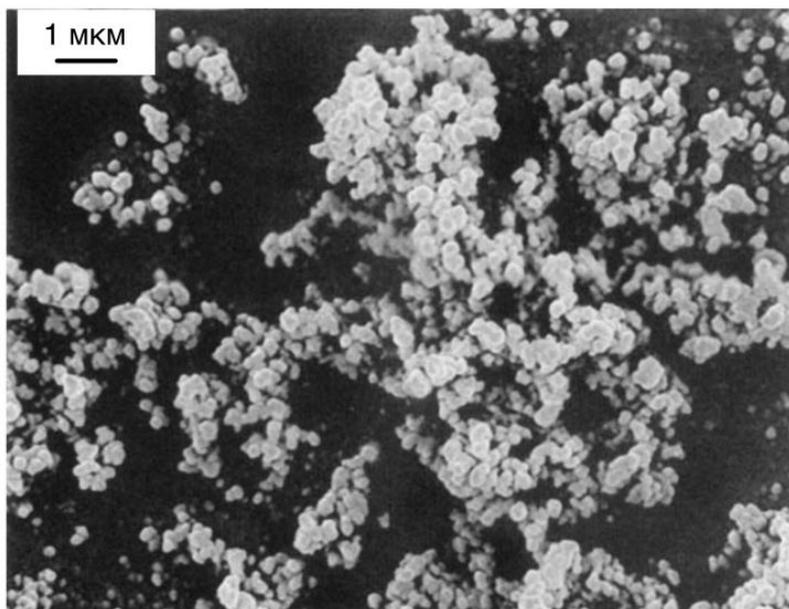
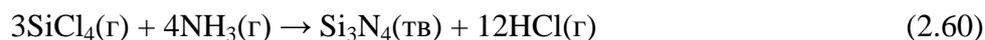


Рисунок 2.39. РЭМ микрофотография  $\text{SiO}_2$ , синтезированного в пламени

Печной, плазменный и лазерный нагрев использовались для получения порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$  с помощью нескольких газофазных реакций, включая следующие:



Использование тетрахлорида кремния  $\text{SiCl}_4$  приводит к образованию в качестве побочного продукта соляной кислоты  $\text{HCl}$ , обладающей высокой коррозионной активностью. Таким образом, более предпочтительным является использование силана  $\text{SiH}_4$ , несмотря на то что он дорог и огнеопасен на воздухе. Для производства  $\text{Si}_3\text{N}_4$  используется  $\text{NH}_3$ , потому что  $\text{N}_2$  довольно инертный.

В работе [109] исследована реакция между  $\text{SiH}_4$  и  $\text{NH}_3$  при температуре от 500 до 900 °С в электрически нагретой кварцевой трубке для получения тонких аморфных порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Было обнаружено, что реакцию контролируют два основных параметра: температура и молярное отношение  $\text{NH}_3/\text{SiH}_4$ . Для молярного отношения  $> 10$  и при температурах от 500 до 900 °С были получены почти стехиометрические порошки с чистотой  $> 99,99\%$ , площадью поверхности 10–20 м<sup>2</sup>/г и содержанием кислорода  $< 2$  мас.%. Последующее прокаливание при температуре выше  $\sim 1350$  °С приводило к получению кристаллического порошка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Реакция между  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$  используется компанией Toya Soda (Япония) для промышленного производства порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . В таблице 2.5 приведены характеристики порошка ToyaSoda и других коммерческих порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , обсуждаемых в этой главе.

Тепловая плазма десятилетиями использовалась в качестве источника тепла для газофазных реакций. Использование радиочастотной (RF) плазмы проводилось в лабораториях для производства очень мелких порошков оксидов и, в большей степени, для неоксидов, таких как нитриды и карбиды [110]. Параметры процесса, которые контролируют характеристики получаемого порошка, включают частоту и уровень мощности источника плазмы, температуру плазменной струи, скорость потока газов и молярное соотношение реагентов. Хотя этим способом могут быть получены порошки с высокой чистотой и очень мелким размером частиц (например, 10–20 нм), основная проблема заключается в том, что порошки сильно агломерированы.

В работах [111–113] приведено описание использования  $\text{CO}_2$ -лазера в качестве источника тепла для газофазного синтеза порошков  $\text{Si}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ . Помимо нагрева газообразных реагентов до требуемой температуры, преимуществом лазерного нагрева является то, что частота излучения может быть выбрана так, чтобы соответствовать одной из частот поглощения одного или нескольких реагентов. Поэтому лазер может быть очень эффективным источником тепла. Лабораторная реакционная ячейка показана на рисунке 2.40. Лазерный луч проникает в элемент через окно  $\text{KCl}$  и пересекает поток газов реагентов, обычно разбавленных инертным газом, таким как аргон. Порошки улавливаются на фильтре, расположенном между ячейкой и вакуумным насосом. Преимущество этого метода состоит в том, что реакции можно довольно хорошо контролировать, манипулируя такими переменными процесса, как давление в камере, скорость потока реагента и разбавителя, интенсивность лазерного луча и температура реакционного пламени. Реакции, описанные уравнениями (2.61) и (2.62), были использованы для производства порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ . Преимущество использования  $\text{SiH}_4$  вместо  $\text{SiCl}_4$  в качестве реагента заключается в том, что он имеет сильную полосу поглощения вблизи длины волны лазера (10,6 мкм).

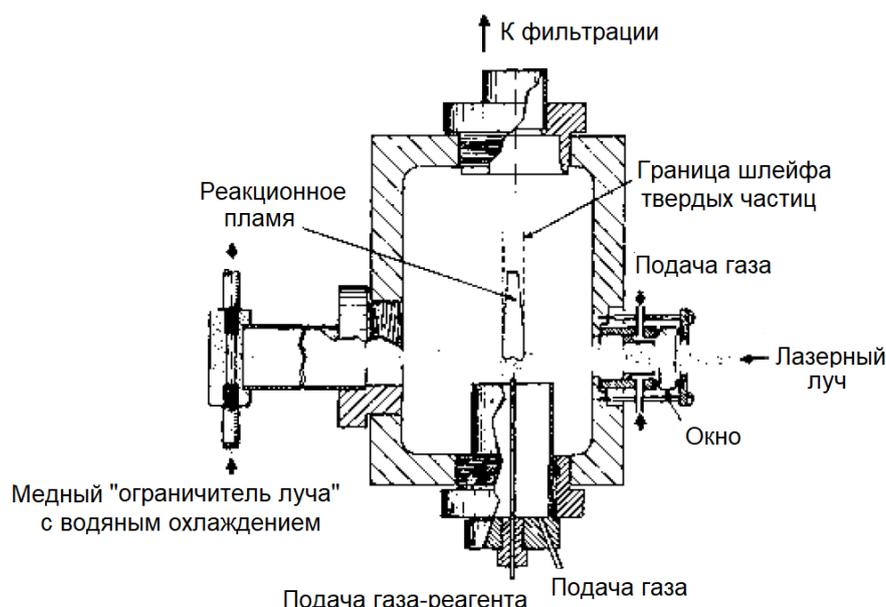


Рисунок 2.40. Лабораторная реакционная ячейка для изготовления порошков с помощью лазерного нагрева газов [111]

В таблице 2.6 приведен диапазон характеристик, которые обычно получают на порошках  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ , синтезированных этим методом. Из таблицы видно, что большинство желаемых характеристик порошка, изложенных в начале этой главы, были достигнуты. Содержание кислорода в порошках, полученных в инертной атмосфере, довольно низкое, но оно может значительно возрасти, если эти мелкие порошки подвергаются чрезмерному воздействию окислительной атмосферы. Хотя оценки показывают, что стоимость производства может быть очень конкурентоспособной по сравнению с другими методами (например, процессом Ачесона), особенно при синтезе субмикронных порошков, но способ лазерного нагрева не имеет промышленного применения.

Таблица 2.6

Сводный диапазон характеристик  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\text{SiC}$ , полученных газофазными реакциями с лазерным нагревом

Характеристика порошка	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiC}$
Средний диаметр (нм)	7,5–50	20–50
Стандартное отклонение диаметра (% от среднего)	2,3	~2,5
Примеси (мас.%)		
Кислород	0,3	0,33–1,3
Другие примеси	<0,01	—
Основные элементы	Al, Ca	—
Стехиометрия (%)	0–60 (избыток Si)	0–10 (избыток C и Si)
Кристалличность	Аморфно-кристаллический	Кристаллический Si или SiC
Размер зерна: средний диаметр	~0,5	0,5–1,0

## 2.6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе был рассмотрен широкий спектр методов, используемых для получения керамических порошков. Следует признать, что с научной точки зрения методы основаны на разумных принципах физики и химии, которые формируют основу понимания того, как переменные процесса синтеза влияют на характеристики порошка. На практике описанные методы значительно различаются по качеству производимого порошка и стоимости производства. Как правило, более высокое качество порошка связано с более высокой стоимостью производства. Поэтому для конкретного применения необходимо проверять, оправдана ли более высокая стоимость производства более высоким качеством производимого порошка.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

2.1. Для порошка  $\text{TiO}_2$  рассчитайте и нанесите на график удельную площадь поверхности 1 г порошка в зависимости от размера частиц. Используйте размер частиц в диапазоне от 5 нм до 100 мкм. Частицы являются сферическими.

Оцените процентное содержание молекул  $\text{TiO}_2$  на поверхности частицы (относительно общего числа молекул  $\text{TiO}_2$  в объеме частицы) для того же диапазона размеров и нанесите результаты на график.

2.2. Показано, что критическая скорость вращения для шаровой мельницы, определяемая как скорость, необходимая для подведения шариков к вершине вращения, равна  $(g/a)^{1/2}/2\pi$  оборотов в секунду, где  $a$  – радиус мельницы, а  $g$  – ускорение свободного падения. Определите скорость вращения для шаровой мельницы с радиусом 5 см, которая работает на 75% критической скорости вращения.

2.3. В эксперименте по определению кинетики разложения  $\text{MgCO}_3$  учащийся взвешивает 20,00 г порошка и обнаруживает, что масса порошка, оставшегося после изотермического отжига равна:

Время (мин)	Масса порошка (г)
0	20,00
10	16,91
20	14,73
30	13,19
50	11,35
80	10,16

Определите, обеспечивают ли разумное соответствие кинетике реакции следующие модельные уравнения:

- Уравнение Авраами-Ерофеева
- Геометрическая модель для сжимающегося сферического ядра
- Уравнение Яндера
- Реакция первого порядка

2.4. Прокаливание  $\text{CaCO}_3$  описывается уравнением:  $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$  и имеет стандартную свободную энергию, заданную как  $\Delta G^0 = 182,50 - 0,16T$  (кДж/моль), где  $T$  – абсолютная температура. Парциальное давление  $\text{CO}_2$  в воздухе составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  атм.

а. Если прокаливание проводят в потоке воздуха в печи с открытой трубой, при какой температуре  $\text{CaCO}_3$  разлагается до  $\text{CaO}$ ?

б. Если прокаливание проводят в плотно закрытой трубчатой печи, объясните качественно, что произойдет?

в. Поможет ли разложению проковка в плотно закрытой трубчатой печи, заполненной инертным газом, таким как аргон или гелий, при давлении 1 атм?

г. Если прокаливание проводят в вакуумной печи с давлением  $10^{-4}$  торр, при какой температуре разлагается  $\text{CaCO}_3$ ? Какие недостатки, если таковые имеются, вы видите в вакуумном прокаливании?

2.5. Рассмотрим образование  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  из сферических частиц  $\text{NiO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , когда скорость реакции контролируется диффузией через слой продукта.

а. Нарисуйте предполагаемую геометрию и выведите соотношение для скорости образования в начале процесса.

б. Что управляет частицами, на которых образуется слой продукта?

в. При  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  коэффициенты диффузии в  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  следующие:  $D_{\text{Cr}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{O}}$ . Что контролирует скорость образования  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ? Объясните почему.

2.6. Изложите вывод уравнения Яндера и обсудите его ограничения. Как скорректировать ограничения в уравнении Картера? Сферы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  толщиной в один микрон окружают избытком порошка  $\text{ZnO}$ , чтобы наблюдать образование алюминатной шпинели цинка  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ . Обнаружено, что 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  реагирует с образованием  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  в течение первых 30 минут изотермического эксперимента. Определите, сколько времени потребуется для реакции  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на основе (а) уравнения Яндера и (б) уравнения Картера.

2.7. При получении порошка  $\text{TiO}_2$  методом Штобера студент начинает с раствора, содержащего 20 об.% изопророксида титана в изопроропанол. Предполагая, что реакция стехиометрическая, сколько воды нужно добавить?

2.8. Обсудите факторы, участвующие в проектировании непрерывного процесса получения неагломерированного порошка диоксида титана с узким диапазоном размеров (см. ссылку [114]).

2.9. Вы хотите приготовить приблизительно 50 г порошка  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного 8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , путем соосаждения из раствора. Вы начинаете с растворения  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в  $300\text{ см}^3$  деионизированной воды и по каплям добавляете раствор в перемешиваемый раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$  (в избытке), приготовленный разбавлением концентрированного раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , содержащего 30 мас.%  $\text{NH}_3$ . Определите количество каждого исходного материала и объем каждого раствора, необходимые для процесса, предполагая, что реакция идет до завершения.

2.10. Сравните основные этапы процедуры и ожидаемые характеристики частиц порошка  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного 8 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , синтезированного по следующим маршрутам:

а. Прокаливание смеси субмикронных порошков  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  после шаровой мельницы.

б. Соосаждение из раствора.

в. Синтез горением (например, глицин-нитратный метод).

2.11. Разработайте процесс приготовления порошка  $\text{ZnO}$ , равномерно покрытого 0,5 мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Какова будет толщина покрытия, если размер частиц порошка  $\text{ZnO}$  (предполагается сферической формы) составляет 100 нм?

2.12. Раствор, содержащий 0,1 моль/л ацетата цинка, подвергают спрей-пиролизу с использованием насадки, в которой образуются капли диаметром 40 мкм, образующие частицы ZnO. Если частицы имеют плотность всего 50%, оцените их диаметр.

2.13. Окисление поверхности приводит к образованию оксидного слоя (толщиной ~ 3 нм) на SiC. Предполагая, что состав оксидного слоя соответствует составу SiO<sub>2</sub>, оцените мас.% кислорода в порошках SiC (предполагается, что они сферические) с размером частиц (а) 1 мкм и (б) 50 нм.

2.14. Сравните технические и экономические факторы получения порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методами лазерного нагрева газов и азотированием Si (см. [111]).

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 2

1. Perry, R. H.; Green, D. W.; Maloney, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook; 6th ed.; McGraw-Hill: New York, 1984, Sec. 8.
2. Lowrinson, G. C. *Crushing and Grinding*; Butterworth: London, 1974.
3. Beddow, J. K. *Particulate Science and Technology*; Chemical Publishing Co.: New York, 1980.
4. Polke, R.; Stadler, R. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J. ed.; MIT Press: Cambridge, MA, 1991, pp. 187–193.
5. Somasundaran, P. In *Ceramic Processing Before Firing*; Onoda, G. Y., Hench, L.L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 105–123.
6. Gilman, P. S.; Benjamin, J. S. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1983, Vol. 13, 279.
7. Sundaresan, R.; Froes, F. H. J. *Metals*. 1987, Vol. 39 (8), 22.
8. McCormick, P. G.; Froes, F. H. J. *Metals*. 1998, Vol. 50 (11), 61.
9. Lin, I. J.; Nativ, S. *Mater. Sci. Eng.* 1979, Vol. 39, 193.
10. Kosmac, T.; Courtney, T. H. J. *Mater. Res.* 1992, Vol. 7 (6), 1519.
11. Le Cae'r, G.; Matteazzi, P.; Bauer Grosse, E.; Pinaelli, A.; Bouzy, E. J. *Mater. Sci.* 1990, Vol. 25, 4726.
12. El-Eskandarany, M. S.; Sumiyama, K.; Aoki, K.; Suzuki, K. J. *Mater. Res.* 1992, Vol. 7 (4), 888.
13. Patankar, S. N.; Xiao, S.-Q.; Lewandowski, J. J.; Heuer, A. H. J. *Mater. Res.* 1993, Vol. 8 (6), 1311.
14. Yen, B. K.; Aizawa, T. J. *Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81 (7), 1953.
15. Ganguli, D.; Chattergee, M. *Ceramic Powder Preparation: A Handbook*; Kluwer: Boston, 1997.
16. Segal, D. In *Materials Science and Technology*; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, Vol. 17A, pp. 70–98.
17. Riman, R. E. In *Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing*; Pugh, R. J., Bergstrom, L. eds.; Marcel Dekker: New York, 1994.
18. Segal, D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Powders*; Cambridge University Press: New York, 1989.
19. Johnson, D. W., Jr. In *Advances in Powder Technology*; Chin, G. Y. ed.; American Society for Metals: Metals Park, OH, 1982, pp. 22–37.
20. Johnson, D. W., Jr. *Am. Ceram. Soc., Bull.* 1981, Vol. 60 [2], 221.
21. Young, D. A. *Decomposition of Solids*; Pergamon: Oxford, 1966.
22. Bamford, C. H.; Tipper, C. F. H. *Reactions in the Solid State. Comprehensive Chemical Kinetics*; Elsevier: Oxford, 1980, Vol. 22.
23. Tompkins, F. C. *Reactivity of Solids. Treatise on Solid State Chemistry*; Plenum: New York, 1976, Vol. 4.

24. Kubaschewski, O.; Evans, E. L.; Alcock, C. B. *Metallurgical Thermochemistry*; 5th ed.; Pergamon Press: Oxford, 1979.
25. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1976, p. 415.
26. Hills, A. W. D. *Chem. Eng. Sci.* 1968, Vol. 23, 297.
27. Beruto, D.; Searcy, A. W. J. *Chem. Soc., Faraday Trans. I.* 1974, Vol. 70, 2145.
28. Hyatt, E. P.; Cutler, I. B.; Wadsworth, M. E. J. *Am. Ceram. Soc.* 1950, Vol. 41, 79.
29. Ewing, J.; Beruto, D.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1979, Vol. 62 (11–12), 580.
30. Beruto, D.; Barco, L.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 67 (2), 74.
31. Beruto, D.; Botter, R.; Searcy, A. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70 (3), 155.
32. Schmalzried, H. *Solid State Reactions*; 2nd ed.; Verlag Chemie: Weinheim, Germany, 1981.
33. Linder, J. J. *Chem. Phys.* 1955, Vol. 23 (2), 410.
34. Kuczynski, G. C. In *Ferrites*, Proceedings of the International Conference; Hoshino, Y., Iida, S., Sugimoto, M. eds.; University Park Press: Baltimore, 1971, pp. 87–95.
35. Branson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1965, Vol. 48 (11), 591.
36. Jander, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1927, Vol. 163, 1.
37. Carter, R. E. J. *Chem. Phys.* 1961, Vol. 34, 2010; 1961, Vol. 35, 1137.
38. Glatzmier, G.; Koc, R. U. S. Patent 5,324,494, 1994.
39. Koc, R.; Cattamanchi, S. V. *J. Mater. Sci.* 1998, Vol. 33, 2537.
40. Nielsen, A. E. *Kinetics of Precipitation*; MacMillan: New York, 1964.
41. Overbeek, J. Th. G. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1982, Vol. 15, 251.
42. Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1987, Vol. 28, 65.
43. Haruta, M.; Delmon, B. J. *Chim. Phys.* 1986, Vol. 83 (11–12), 859.
44. Pierre, A. C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1991, Vol. 70 (8), 1281.
45. Matijevic, E. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1985, Vol. 15, 483.
46. Matijevic, E. *Langmuir.* 1986, Vol. 2, 12.
47. Christian, J. W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*; Pergamon: Oxford, 1975.
48. McDonald, J. E. *Am. J. Phys.* 1962, Vol. 30 (12), 870.
49. Walton, A. G. In *Nucleation*; Zettlemoyer, A. C. ed.; Marcel Dekker: New York, 1969, pp. 225–307.
50. Mesmer, R. E., Jr. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: New York, 1976.
51. Reiss, H. J. *Chem. Phys.* 1951, Vol. 19 (1), 482.
52. LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, Vol. 72 (11), 4847.
53. Hsu, W. P.; Ronnquist, L.; Matijevic, E. *Langmuir.* 1988, Vol. 4, 31.
54. Bogush, G. H.; Zukoski, C. F. *J. Colloid Interf. Sci.* 1990, Vol. 142, 19.
55. Bogush, G. H.; Dickstein, G. L.; Lee, K. C.; Zukoski, C. F. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* (1988), Vol. 121, 57.
56. Stober, W.; Fink, A.; Bohn, E. J. *Colloid Interf. Sci.* 1968, Vol. 26, 62.
57. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (12), C-199.
58. Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *Langmuir.* 1985, Vol. 1, 414.
59. Matijevic, E. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1984, pp. 334–352.
60. Matijevic, E. In *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*; Mackenzie, J. D., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1988, pp. 429–442.
61. Matijevic, E. In *Chemical Processing of Advanced Ceramics*; Hench, L. L., West, J. K. eds.; Wiley: New York, 1992, pp. 513–527.
62. Brace, R.; Matijevic, E. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973, Vol. 35, 3691.
63. Aiken, B.; Hsu, W. P.; Matijevic, E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71 (10), 845.
64. Bratton, R. J. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1959, Vol. 48 (8), 759.

65. Haertling, G. H. In *Ceramic Materials for Electronics*; 2nd ed.; Buchanan, R. C.; Wiley: New York, 1991, pp. 129–205.
66. Mazdiyasi, K. S.; Smith, J. S., Jr. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 52 (10), 523.
67. Mah, T.-I.; Hermes, E. E.; Masdiyasi, K. S. In *Chemical Processing of Ceramics*; Lee, B. I., Pope, E. J. A.; Marcel Dekker: New York, 1994.
68. Dawson, W. J. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1988, Vol. 67 (10), 1673.
69. Somiya, S. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J.; MIT Press: Cambridge, 1991, pp. 375–377.
70. Rahaman, M. N.; Zhou, Y. C. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 15, 939.
71. Peterson, J. H. U. S. Patent 2,216,655, Oct. 22, 1940.
72. Eckert, J. O.; Hung-Houston, C. C.; Gersten, B. L.; Lencka, M. M.; Riman, R. E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79 (11), 2929.
73. Hennings, D.; Rosenstein, G.; Schreinemacher, H. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 8, 107.
74. Frey, M. H.; Payne, D. A. *Phys. Rev.* 1996, Vol. 54 (5), 3158.
75. Sparks, R. E. In *Encyclopedia of Chemical Technology*; Grayson, M., Eckroth, D.; Wiley: New York, 1981, Vol. 15, p. 470.
76. Matijevic, E. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R.; Wiley: New York, 1986, pp. 463–481.
77. Garg, A.; Matijevic, E. *Langmuir.* 1988, Vol. 4, 38.
78. Garg, A.; De Jonghe, L. C. *J. Mater. Res.* 1990, Vol. 5 (1), 136.
79. Sacks, M. D.; Bozkurt, N.; Scheiffle, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74 (10), 2428.
80. Okamura, H.; Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69 (2), C-22.
81. Kratochvil, S.; Matijevic, E. *Adv. Ceram. Mater.* 1987, Vol. 2 (4), 798.
82. Kapolnek, D.; De Jonghe, L. C. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 7, 345.
83. Aiken, B.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* 1988, Vol. 126 (2), 645.
84. Hu, C.-L.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75 (8), 2066.
85. Gherardi, P.; Matijevic, E. *J. Colloid Interface Sci.* 1986, Vol. 109 (1), 57.
86. Giesche, H.; Matijevic, E. *J. Mater. Res.* 1994, Vol. 9 (2), 436.
87. Masters, K. *Spray Drying Handbook*; 5th ed.; Wiley: New York, 1991.
88. DeLau, J. G. M. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1970, Vol. 49 (6), 572.
89. Messing, G. L.; Zhang, S.-C.; Jayanthi, G. V. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76 (11), 2707.
90. Schwartz, R.; Eichart, D.; Payne, D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, 123.
91. Schnettler, F. J.; Montforte, F. R.; Rhodes, W. W. In *Science of Ceramics*; Stewart, G. H. ed.; The British Ceramic Society, Stoke-on-Trent: UK, 1968, Vol. 4, pp. 79–90.
92. Gallagher, P. K., Jr.; Nitti, D. J.; Schrey, F. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1974, Vol. 53 (2), 167.
93. Real, M. W. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 38, 59.
94. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Shinde, S. L.; Tewari, P. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71 (7), C-338.
95. Pechini, M. U. S. Patent 3,330,697, 1967.
96. Eror, N. G.; Anderson, H. U. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1986, Vol. 73, 571.
97. Lessing, P. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1989, Vol. 68 (5), 1002.
98. Budd, K. D.; Payne, D. A. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984, Vol. 32, 239.
99. Marcilly, C.; Courty, P.; Delmon, B. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970, Vol. 53 (1), 56.
100. Chu, C.-T.; Dunn, B. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70 (12), C-375.
101. Chick, L. A.; Pederson, L. D.; Maupin, G. D.; Bates, J. L.; Thomas, L. E.; Exarhos, G. *J. Mater. Lett.* 1990, Vol. 10 (12), 6.

102. Birringer, R.; Gleiter, H.; Klein, H.-P.; Marquard, P. *Phys. Lett.* 1984, Vol. 102A, 365.
103. Siegel, R. W.; Ramasamy, S.; Hahn, H.; Zongquan, L.; Ting, L. J. *Mater. Res.* 1988, Vol. 3, 1367.
104. Mazdidasni, K. S.; Cooke, C. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1973, Vol. 56, 628.
105. Mazdidasni, K. S.; Cooke, C. M. U. S. Patent 3,959,446, 1976.
106. Kato, A.; Hojo, J.; Okabe, Y. *Memoirs of the Faculty of Engineering, Kyushu University.* 1981, Vol. 41, 319.
107. Ulrich, G. D. *Chem. Eng. News.* 1984, Vol. 62 (32), 22.
108. George, A. P.; Murley, R. D.; Place, E. R. *Faraday Symp. Chem. Soc.* 1973, Vol. 7, 63.
109. Prochazka, S.; Greskovich, C. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1978, Vol. 57 (6), 579.
110. Hollabaugh, C. M.; Hull, D. E.; Newkirk, L. R.; Petrovic, J. J. *J. Mater. Sci.* 1983, Vol. 18, 3190.
111. Haggerty, J. S. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*; Hench, L. L., Ulrich, D. R.; Wiley: New York, 1984, pp. 353–366.
112. Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Flint, J. H.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (7), 324.
113. Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65 (7), 330.
114. Jean, J. H.; Goy, D. M.; Ring, T. A. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1987, Vol. 66, 1517.

### 3. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ПОРОШКОВ

#### 3.1. ВВЕДЕНИЕ

В Главе 2 были рассмотрены методы получения керамических порошков. Было показано, что качество порошка зависит от метода его получения. Характеристики порошка оказывают значительное влияние на однородность упаковки его частиц в прессовке и на микроструктуру спеченного материала. Представления о характеристиках порошка необходимы для контроля качества исходного материала и микроструктуры изготавливаемой керамики.

Глубина анализа характеристик порошка зависит от его последующего применения. В случае традиционной керамики, к свойствам которой не предъявляются строгие требования, достаточно простого исследования под микроскопом размеров, распределения по размерам и формы частиц порошков. Однако для технической керамики требуется подробное изучение характеристик порошка для точного контроля микроструктуры и свойств полученного материала. Часто для получения керамик используют коммерчески доступные порошки. Обычно производитель выполняет большую часть экспериментов по характеристике выпускаемого продукта и предоставляет пользователю результат в виде *спецификации*. Для большинства применений достаточным является использование спецификации производителя в сочетании с входным контролем, производимым с использованием микроскопа.

Для порошка, полученного в лаборатории, может потребоваться выполнение большого набора экспериментов по определению его характеристик. Как было показано ранее, незначительные изменения химического состава и чистоты порошка могут оказывать серьезное влияние на микроструктуру и свойства технической керамики. Понимание этой проблемы привело к более активному использованию аналитических методов, позволяющих обнаруживать примеси особенно на поверхности частиц при концентрациях до миллионных долей (ppm).

Основные параметры порошка можно разделить на четыре группы: физические характеристики, химический состав, фазовый состав и характеристики поверхности. Для каждой группы в таблице 3.1 приведены основные показатели, оказывающие существенное влияние на его дальнейшее использование порошка.

Таблица 3.1

**Характеристики порошка, оказывающие существенное влияние на процесс получения керамик**

<b>Физические характеристики</b>	<b>Химический состав</b>	<b>Фазовый состав</b>	<b>Характеристики поверхности</b>
Размер частиц и распределение по размерам	Основные элементы	Структура (кристаллическая или аморфная)	Структура поверхности
Форма частиц	Легирующие элементы	Тип кристаллической решетки	Состав поверхности
Степень агломерированности	Примеси	Фазовый состав	
Площадь поверхности			
Плотность и пористость			

Для определения характеристик твердых тел существует много методов [1]. В этой главе внимание будет сосредоточено только на тех методах, которые активно применяются для исследования керамических порошков. Опустим детали экспериментальных методик, поскольку они подробно описываются в руководствах, поставляемых производителями аналитического оборудования. Сосредоточимся на физических принципах и объеме информации, которую можно получить с помощью этих методов, а также рассмотрим некоторые ограничения их применения.

## 3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Порошки состоят из множества небольших частиц, имеющих определенные физические свойства. Эти небольшие частицы могут иметь довольно сложную структуру. Для их описания использовались различные термины, что привело к некоторой путанице в литературе. В этой книге будет использована, с небольшими изменениями, терминология, предложенная Онодой и Хенчем [2].

### 3.2.1. Типы частиц

#### 3.2.1.1. Первичные частицы

Первичная частица – это дискретная единица с низкой пористостью, которая может представлять собой монокристалл, поликристаллическую частицу или аморфную частицу. Если в первичной частице присутствуют какие-либо поры, то они изолированы друг от друга. Такая частица, например, не может быть разделена на более мелкие части с помощью ультразвуковой обработки в жидкой среде. Первичную частицу можно определить как наименьшую единицу порошка с четко определенной поверхностью. Для поликристаллической первичной частицы отдельные кристаллы называются по-разному: кристаллитами, зернами или доменами. В этой книге будет использован термин *кристалл*.

#### 3.2.1.2. Агломераты

Агломерат – это кластер первичных частиц, удерживаемых вместе поверхностными силами, жидкостью или твердым мостиком. На рисунке 3.1 представлено схематическое изображение агломерата, состоящего из плотных поликристаллических первичных частиц. Агломераты являются пористыми, причем поры обычно соединены между собой. Агломераты подразделяются на два типа: мягкие агломераты и твердые агломераты. *Мягкие агломераты* удерживаются вместе довольно слабыми поверхностными силами и с помощью ультразвуковой обработки в жидкой среде могут быть разбиты на первичные частицы, в то время как *твердые агломераты* состоят из первичных частиц, которые химически связаны твердыми мостиками, поэтому не могут быть разбиты этим методом. Как было показано в Главе 2, наличие в порошке твердых агломератов является нежелательным при производстве технической керамики, поскольку они приводят к образованию дефектов микроструктуры.

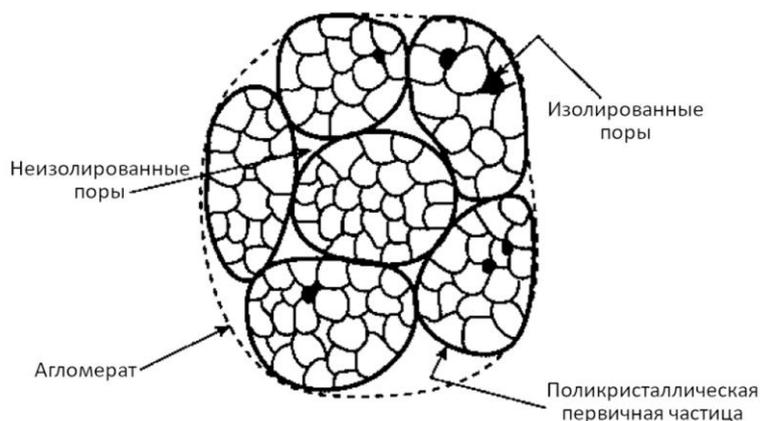


Рисунок 3.1. Схематическое изображение агломерата, состоящего из плотных поликристаллических первичных частиц

### 3.2.1.3. Частицы

Термин *частицы* используется в случае, когда не делается различий между первичными частицами и агломератами. Частицы можно рассматривать как небольшие объекты, которые при диспергировании порошка перемешиванием движутся независимо от других объектов. Частицы могут состоять из первичных частиц, агломератов или некоторой их комбинации. Большинство методов анализа размера частиц относится к таким частицам.

### 3.2.1.4. Гранулы

Термин *гранулы* относится к большим агломератам (размером  $\sim 100\text{--}1000$  мкм), получаемых намеренно, путем добавления гранулирующего агента (например, связующего на полимерной основе) к порошку с последующей сушкой в барабане или распылительной сушке. Эти большие почти сферические агломераты улучшают сыпучесть порошка во время заполнения прессовой оснастки (пресс-формы) и способствуют последующему уплотнению при прессовании.

### 3.2.1.5. Хлопья

*Хлопья* – это скопления частиц в жидкой суспензии. Частицы слабо удерживаются вместе за счет электростатических сил или органических полимеров и могут быть повторно диспергированы за счет изменения межфазных сил при изменении химического состава раствора. Образование хлопьев нежелательно, поскольку они снижают однородность упаковки порошковой заготовки.

### 3.2.1.6. Коллоиды

*Коллоид* – это любая система, состоящая из мелкодисперсной фазы в жидкости. Коллоидная суспензия (или золь) состоит из мелких частиц, диспергированных в жидкости. Частицы, называемые коллоидными частицами, совершают броуновское движение и имеют низкую (часто незначительную) скорость осаждения в условиях «нормальной» гравитации. Диапазон размеров коллоидных частиц варьируется приблизительно от 1 нм до 1 мкм.

### 3.2.1.7. Агрегаты

*Агрегат* – это крупный компонент смеси, которая содержит мелкий компонент, называемый *связкой*. Пример такой смеси – бетон с галькой, где агрегатами является галька, а связкой являются мелкие частицы цемента.

Примерные диапазоны размеров частиц, рассмотренных выше, приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

**Диапазон размеров и типы частиц в керамике.**

Тип частиц	Диапазон размеров
Порошок: Коллоидные частицы	1 нм – 1 мкм
Крупные частицы	1 мкм – 100 мкм
Гранулы	100 мкм – 1 мм
Агрегаты	> 1 мм

### 3.2.2. Размер частиц и распределение частиц по размерам

В Главе 2 было показано, что порошки керамических материалов обычно состоят из частиц, имеющих некоторое распределение по размерам. Некоторые порошки могут иметь очень узкое распределение по размерам (например, порошки, полученные химическим осаждением в контролируемых условиях), тогда как для других порошков распределение по размерам может быть очень широким (например, неклассифицированный порошок, полученный путем измельчения). Частицы порошка могут иметь сферическую или равноосную форму (то есть имеют одинаковую длину в каждом направлении), но в большинстве случаев частицы имеют неправильную форму. Часто возникает необходимость охарактеризовать размер частиц и их распределение по размеру, поскольку, как было показано ранее, эти две характеристики (наряду с геометрической формой частиц) оказывают ключевое влияние на поведение порошка при прессовании и спекании.

#### 3.2.2.1. Определение размера частиц

В случае частицы неправильной формы такое определение не подходит и необходимо установить, что понимать под выражением «размер частиц». Одно из простых описаний размера частицы неправильной формы – это диаметр сферы, имеющей такой же объем, как и частица. Однако такое определение размера работает плохо, поскольку во многих случаях объем частицы плохо определен или его трудно измерить. Обычно размер частиц определяется с помощью одного из описанных ниже методов измерения, причем выбор метода достаточно произволен. При этом размер частиц, полученный одним методом, может сильно отличаться от размера, полученного другим методом, даже если измерительные приборы работают правильно.

В случае осаждения в жидкости частиц неправильной формы, установившаяся скорость осаждения может быть сопоставлена со скоростью осаждения сферических частиц той же плотности, оседающих в аналогичных условиях. В этом случае для ламинарного потока диаметр сферы может быть вычислен по закону Стокса и обычно называется *стоксовским (седиментационным) диаметром*.

Размер частиц может быть измерен с помощью микроскопа. В этом случае размер частиц обычно определяется по площади их проекции (*диаметр площади проекции*) или по линейному размеру, измеренному параллельно некоторому фиксированному

направлению (*диаметр Ферета* или *диаметр Мартина*). Некоторые обозначения размеров частиц приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3

**Некоторые обозначения размеров частиц**

Символ	Название	Определение
$x_S$	Поверхностный диаметр	Диаметр сферы, имеющей такую же площадь поверхности, как и исследуемая частица
$x_V$	Объемный диаметр	Диаметр сферы того же объема, что и исследуемая частица
$x_{SV}$	Объемно-поверхностный диаметр	Диаметр сферы, имеющей такое же отношение площади поверхности к объему, как у исследуемой частицы
$x_{STK}$	Стоксовый диаметр (или эквивалентный сферический диаметр)	Диаметр сферы, имеющей ту же скорость осаждения, что и исследуемая частица, при ламинарном течении в жидкости
$x_{PA}$	Диаметр проецируемой площади	Диаметр круга, имеющего такую же площадь, как и площадь проекции исследуемой частицы
$x_C$	Периметральный диаметр	Диаметр круга, имеющего тот же периметр, что и проецируемый контур исследуемой частицы
$x_A$	Диаметр ячейки сита	Минимальная ширина квадратного отверстия, через которое пройдет исследуемая частица
$x_F$	Диаметр Ферета	Среднее значение расстояния между двумя параллельными касательными, проведенными к проецируемому контуру исследуемой частицы (максимальное расстояние между краями частицы)
$x_M$	Диаметр Мартина	Средняя длина хорды проецируемого контура частицы (длина линии, разделяющей частицу на две равные по площади части)

**3.2.2.2. Средний размер частиц**

Принимая во внимание неопределенность в установлении размера частицы неправильной формы, попытаемся далее описать средний размер частицы порошка.

Для начала предположим, что порошок состоит из  $N$  частиц с размерами  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ , соответственно. Средний размер частиц  $\bar{x}$  и стандартное отклонение от среднего  $s$  можно вычислить в соответствии со следующими уравнениями:

$$\bar{x} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N} \quad (3.1)$$

$$s = \left( \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N} \right)^{1/2} . \quad (3.2)$$

Величина  $\bar{x}$  берется за размер частиц порошка, а  $s$  дает величину разброса в распределении частиц по размерам. В случайном (гауссовском) распределении примерно две из каждых трех частиц будут иметь размер в диапазоне  $\bar{x} \pm s$ .

Вероятнее всего, что при характеристизации таким методом частицы будут отсортировываться по небольшому числу  $n$  размерных категорий, где  $n$  много меньше  $N$ . Этот метод также позволяет посчитать количество частиц в каждой категории, таким образом, будет  $n_1$  частица в размерной категории  $x_1$ ,  $n_2$  – в размерной категории  $x_2$ , и т. д. и  $n_n$  частиц будет размером  $x_n$ . В качестве альтернативы можно получить массу или объем частиц в каждой размерной категории. Рассмотрим количество частиц таких размеров, которые дают *средневзвешенное* значение. Представление данных с точки зрения массы или объема частиц в категории размеров будет происходить аналогичным образом. Средний размер и стандартное отклонение можно определить в соответствии с уравнениями:

$$\bar{x}_N = \frac{\sum_{i=1}^n n_i x_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (3.3)$$

$$s = \left( \frac{\sum_{i=1}^n n_i (x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n n_i} \right)^{1/2}. \quad (3.4)$$

Для сравнения, средневзвешенное значение размера:

$$\bar{x}_V = \frac{\sum_{i=1}^n v_i x_i}{\sum_{i=1}^n v_i} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i x_i^4}{\sum_{i=1}^n n_i x_i^3}. \quad (3.5)$$

Очевидно, что средний размер частиц, определенный по формуле (3.3) – является средним арифметическим значением. Это не единственный средний размер, который можно определить, но он наиболее важен, когда гранулометрический состав является нормальным. Среднее геометрическое  $\bar{x}_g$  является корнем  $n$ -й степени из произведения диаметров  $n$  частиц и определяется следующим выражением:

$$\log \bar{x}_g = \frac{\sum_{i=1}^n n_i \log x_i}{\sum_{i=1}^n n_i}. \quad (3.6)$$

Это особенно важно при логнормальном распределении. Гармоническое среднее  $\bar{x}_h$  – это число частиц, деленное на сумму величин, обратно пропорциональных их диаметрам:

$$\bar{x}_h = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{\sum_{i=1}^n \frac{n_i}{x_i}}. \quad (3.7)$$

Оно связано с удельной площадью поверхности и является важным в случаях, когда речь идет о площади поверхности образца.

Средний размер частиц, определенный по формуле (3.3), иногда называют *средним линейным диаметром* и обозначают как  $\bar{x}_{NL}$ , когда необходимо отличить его от среднего диаметра поверхности  $\bar{x}_{NS}$ , и среднего объемного диаметра  $\bar{x}_{NV}$ . Средние поверхностные и объёмные диаметры определяются как:

$$\bar{x}_{NS} = \frac{(\sum_{i=1}^n n_i x_i^2)^{1/2}}{\sum_{i=1}^n n_i}, \quad (3.8)$$

$$\bar{x}_{NV} = \frac{(\sum_{i=1}^n n_i x_i^3)^{1/3}}{\sum_{i=1}^n n_i}. \quad (3.9)$$

### 3.2.2.3. Представление данных о размерах частиц

Простой и широко используемый способ представления данных – это гистограмма. Прямоугольник строится для каждого интервала, причем высота прямоугольника пропорциональна проценту или доле частиц в этом интервале размеров. На рисунке 3.2 приведена гистограмма, построенная на основе данных таблицы 3.4. Разновидностью такого представления данных является построение прямоугольников гистограммы так, чтобы их площади были пропорциональны количеству частиц в интервалах. Общая площадь под гистограммой равна количеству подсчитанных частиц. Чтобы облегчить сравнение гистограмм для разных порошков, полезно уменьшить это число до 100, сделав площади прямоугольников равными процентному содержанию частиц в интервалах.

Удобнее представлять данные с учетом совокупного распределения по размерам за счет суммирования процентов (или долей) мелких частиц – *суммарный процент более мелких частиц* (СПМ), или крупных частиц – *суммарный процент более крупных частиц* (СПК), относительно заданного размера. На рисунке 3.2 приведено построение СПМ в виде плавной кривой.

Таблица 3.4

Данные по распределению частиц по размерам [5]

Размерный интервал	Число частиц в размерном интервале, $n_i$	Размер, $x_i$ (мкм)	Доля фракции	СПМ <sup>а</sup>	$q_N(x)$ <sup>б</sup> (1/мкм)
<10	35	5	0,005	0,5	0,001
10-12	48	11	0,007	1,2	0,003
12-14	64	13	0,009	2,1	0,004
14-16	84	15	0,012	3,3	0,005
16-18	106	17	0,015	4,8	0,007
18-20	132	19	0,019	6,7	0,009
20-25	468	22,5	0,067	13,4	0,012
25-30	672	27,5	0,096	23,0	0,019
30-35	863	32,5	0,124	35,4	0,025
35-40	981	37,5	0,141	49,5	0,028
40-45	980	42,5	0,141	63,6	0,028
45-40	865	47,5	0,124	76,0	0,025
50-55	675	52,5	0,097	85,7	0,020
55-60	465	57,5	0,067	92,4	0,006
60-70	420	65	0,060	98,4	0,006
70-80	93	75	0,013	99,7	0,001
80-90	13	85	0,002	99,9	0,001
90-100	1	95	0	99,9	–
>100	4	–	0,001	100	–

<sup>а</sup> СПМ = суммарный процент более мелких частиц.

<sup>б</sup>  $\bar{x}_N = 40$  мкм – ур. (3.3);  $s = 14$  мкм ур. (3.4).

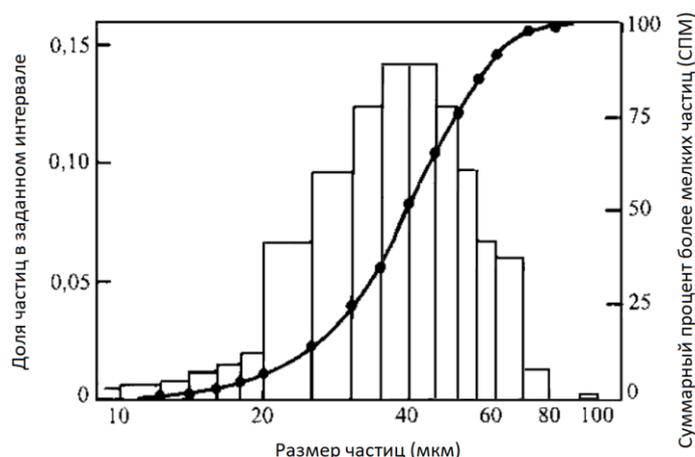


Рисунок 3.2. Гистограмма распределения частиц по размерам и суммарный процент более мелких частиц (СПМ). Данные таблицы 3.4

На практике часто требуется более полное описание данных о размере частиц в виде математического уравнения, параметры которого можно использовать для сравнения различных порошков. Если бы количество частиц было достаточно большим, а интервалы размеров  $\Delta x$  были бы достаточно малыми, то можно было бы построить достаточно гладкую кривую по данным распределения частиц по размерам. Обычно в качестве отправной точки используются суммарные данные по распределению по размерам (предпочтительнее гистограммы), и по этим данным подбирается плавная кривая. Предполагается, что суммарное распределение по размерам является некоторой плавно изменяющейся функцией от  $x$ , имеющей обозначение  $Q_N(x)$ . Функция распределения по размерам фракций  $q_N(x)$  получается из  $Q_N(x)$  дифференцированием:

$$q_N(x) = \frac{d}{dx} Q_N(x), \quad (3.10)$$

где  $q_N(x) dx$  – доля частиц размером от  $x$  до  $x + dx$ .

Функция  $q_N(x)$  представляет собой измеренное распределение по размерам, и оно используется для описания данных с помощью математического уравнения. На рисунке 3.3 показано измеренное распределение по размерам, определенное на основе данных, представленных на рисунке 3.2. Обычно измеренная функция распределения по размерам аппроксимируется с точки зрения ожидаемого распределения, такого как нормальное распределение:

$$q_N(x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(x - \bar{x})^2}{2s^2} \right], \quad (3.11)$$

где  $\bar{x}$  – средний размер частиц, а  $s$  – стандартное отклонение среднего размера частиц.

На практике значения  $\bar{x}$  и  $s$  корректируются с помощью аппроксимации кривой до тех пор, пока не будет получено наилучшее соответствие данным. Поскольку предполагается, что данные представляют собой плавно меняющиеся функции, средний размер и стандартное отклонение должны быть выражены уравнениями, соответствующими нормальному распределению:

$$\bar{x} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x q_N(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} q_N(x) dx} \quad (3.12)$$

$$s = \left[ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} q_N(x)(x - \bar{x})^2 dx}{\int_{-\infty}^{\infty} q_N(x) dx} \right]^{1/2}. \quad (3.13)$$

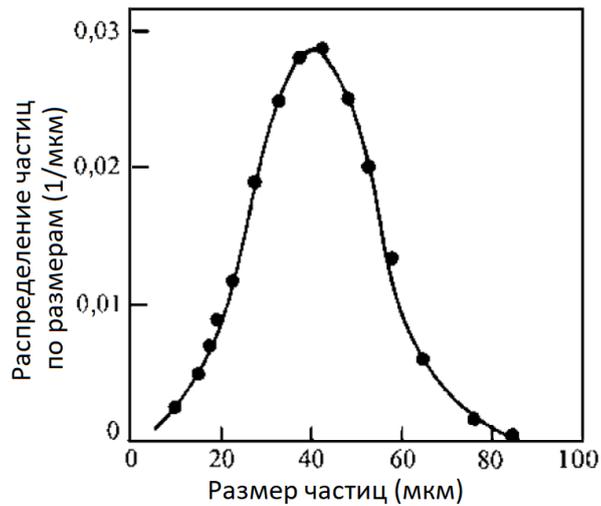


Рисунок 3.3. Гладкая кривая, соответствующая данным о распределении частиц по размерам из рисунка 3.2

Трудность при использовании нормального распределения заключается в том, что оно предполагает присутствие частиц с отрицательными размерами. При этом наибольший размер частиц не имеет ограничений и бесконечен. В связи с этим нормальное распределение редко дает хорошее соответствие данным о реальных размерах частиц.

Более подходящим уравнением, дающим хорошее приближение к распределению по размерам для порошков, полученных распылительной сушкой или механическим измельчением, является логнормальное распределение:

$$q_N(\ln x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln x - \bar{x})^2}{2s^2} \right], \quad (3.14)$$

где  $\bar{x}$  теперь представляет собой среднее значение натурального логарифма от величины размера частиц, а  $s$  – стандартное отклонение такого логарифма.

В отличие от нормального распределения, логнормальное распределение учитывает только положительные величины размеров частиц, однако наибольший размер в этом случае по-прежнему не ограничен.

Эмпирическая функция, используемая для описания гранулометрического состава измельченных порошков, представляет собой уравнение Розина-Раммлера. Уравнение претерпело ряд изменений и одна из его форм имеет следующий вид:

$$Q_M(x) = abx^{\alpha-1} \exp(-bx^\alpha), \quad (3.15)$$

где  $Q_M(x)$  – массовая доля частиц размером от  $x$  до  $x + dx$ ,  $\alpha$  и  $b$  – эмпирические константы для анализируемого порошка. Значение  $\alpha$  обычно находится между 0,4 и 1,0.

Другой эмпирической функцией распределения, используемой для описания распределения измельченных порошков по размерам, является уравнение Гейтса – Годена – Шухмана:

$$Q_M(x) = \alpha \frac{x^{\alpha-1}}{x_{max}^\alpha}, \quad (3.16)$$

где  $x_{max}$  – максимальный размер частиц,  $\alpha$  – эмпирическая константа для порошка.

В отличие от логнормального распределения, уравнения Розина – Рамллера и Гейтса – Годена – Шумана учитывают конечность размеров крупных частиц.

### 3.2.3. Форма частиц

Форма частиц влияет на текучесть и прессуемость порошков, а также на их взаимодействие с жидкостями (например, на вязкость суспензии). Для описания иногда используются термины, качественно обозначающие форму частиц (например, сферическая, равноосная, игольчатая, угловатая, волокнистая, дендритная и чешуйчатая). Однако, за исключением довольно простых геометрических фигур, таких как сфера, куб или цилиндр, определение количественных характеристик формы затруднено. Форма частицы обычно описывается с помощью *фактора формы*, учитывающего некоторое отклонение от идеализированной геометрии, такой как сфера или куб. Для частиц, имеющих вытянутую форму наиболее распространенным способом описания формы, является *соотношение сторон*, определяемое как отношение самой длинной стороны к самой короткой стороне. Для порошковых материалов сфера используется в качестве эталона формы частиц, а коэффициент формы определяется следующим выражением:

$$\text{Фактор формы} = \frac{1}{\psi} = \frac{\text{площадь поверхности частицы}}{\text{площадь поверхности сферы такого же объема}}, \quad (3.17)$$

где  $\psi$  – сферичность.

Согласно формуле (3.17), фактор формы сферы равен единице, а фактор формы для всех других форм больше единицы (например,  $(6/\pi)^{1/3}$  или 1,24 для куба). К сожалению, использование фактора формы (или сферичности) неоднозначно – совершенно разные формы могут иметь одинаковый фактор формы.

Для характеристики формы частиц также используются *коэффициенты формы*. Они связывают измеренный размер  $x$ , определенный одним из методов, описанных ниже, и измеренную площадь поверхности частицы  $A$  или объем  $V$ :

$$A = \alpha_A x^2, \quad (3.18a)$$

$$V = \alpha_V x^3, \quad (3.18b)$$

где  $\alpha_A$  – поверхностный коэффициент формы,  $\alpha_V$  – объёмный коэффициент формы.

Согласно этому определению, поверхностный и объёмный коэффициенты формы для сферы равны  $\pi$  и  $\pi/6$ , соответственно, тогда как для куба поверхностный и объёмный коэффициенты формы равны 6 и 1, соответственно.

Точное количественное определение форм частиц неправильной формы может не принести значительных результатов. В керамической технологии наблюдается тенденция к увеличению использования сферических или равноосных частиц, поскольку они обеспечивают лучшую однородность упаковки в порошковой заготовке. Еще более эффективным является использование сферических или равноосных частиц в сочетании с прямым измерением площади поверхности частиц.

### 3.2.4. Определение размера частиц и их распределения по размерам

Принципы и практика измерения размера частиц хорошо описаны в работах [3, 4]. В таблице 3.5 показаны общие методы, используемые для измерения размеров частиц и гранулометрического состава, и примерный диапазон размеров. Ниже описаны основные особенности этих методов.

Таблица 3.5

**Общие методы измерения размера частиц  
и примерный диапазон измеренных размеров**

Метод	Диапазон (мкм)
Микроскопия:	
Оптическая	>1
Сканирующая электронная	>0,1
Просвечивающая электронная	>0,001
Просеивание	20-10000
Седиментация	0,1-100
Счётчик Коултера	0,5-400
Рассеяние света:	
Интенсивность рассеяния	0,1-1000
Броуновское движение	0,005-1
Уширение рентгеновских линий	<0,1

#### 3.2.4.1. Микроскопия

Микроскопия – это довольно простой метод, который сочетает в себе прямое измерение размера частиц и одновременное наблюдение за отдельными частицами, их формой и степенью агломерации. Обычно это первый шаг в определении характеристик порошков керамических материалов. Оптические микроскопы могут использоваться для частиц размером более 1 мкм, а электронные микроскопы – в диапазоне до 1 нм. Обычно образец готовится путем добавления небольшого количества порошка к жидкости для получения разбавленной суспензии. После перемешивания (например, ультразвуковым зондом) каплю суспензии помещают на предметное стекло или подложку микроскопа. После испарения жидкости остается осадок, который и изучается с помощью микроскопа. Необходимо обеспечить хорошее разделение частиц. Из-за небольшого количества порошка, используемого при измерениях, необходимо также контролировать соответствие пробы и исходной партии порошка.

Размер частиц обычно измеряется по микрофотографии. Этот метод чрезвычайно трудоемок, если выполнять его вручную. Автоматический анализ изображений на микроскопах или электронных дисплеях может значительно сократить объем работ. Обычно необходимо измерять большое количество частиц (несколько сотен). Микроскопия дает распределение частиц по размерам на основе количества частиц в пределах соответствующего диапазона размеров.

Изображение частицы, полученное с помощью микроскопа (или приведенное на микрофотографии) является двумерным, и оценка размера частиц проводится по нему. К наиболее распространенным параметрам оценки размера частиц порошка относятся (рисунок 3.4):

1. Диаметр Мартина ( $x_M$ ) представляет собой длину линии, разделяющей область изображения частицы пополам. Линию можно провести в любом направлении, но выбранное направление должно сохраняться для всех измерений.

2. Диаметр Ферета ( $x_F$ ) представляет собой расстояние между двумя касательными к частице на ее противоположных сторонах. Касательные должны быть параллельны некоторому фиксированному направлению.

3. Диаметр проецируемой области ( $x_{PA}$ ) представляет собой диаметр круга, имеющего ту же площадь, что и двумерное изображение частицы.

4. Диаметр периметра ( $x_C$ ) представляет собой диаметр круга, имеющего ту же длину окружности, что и периметр частицы.

5. Самый большой линейный размер частицы – равен максимальному значению диаметра Ферета.

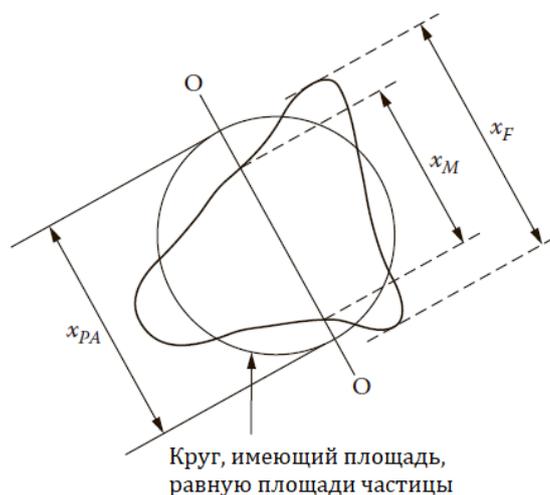


Рисунок 3.4. Схематическое изображение диаметров частицы, рассчитанных по изображению, полученному с использованием микроскопа

### 3.2.4.2. Просеивание

Использование сит для разделения частиц на фракции с различным диапазоном размеров является старейшим и одним из наиболее широко используемых методов классификации. Частицы классифицируются по их способности или невозможности проходить через отверстие с контролируемым размером. Сита с отверстиями от  $\sim 20$  мкм до 10 мм изготавливаются из металлической проволоки и идентифицируются по количеству ячеек<sup>22</sup> и соответствующему размеру ячеек<sup>23</sup>. Сетка из проволоки имеет квадратные отверстия, размер которых зависит от количества ячеек и диаметра проволоки. Количество ячеек равно количеству проволок на линейный дюйм сита, что равно количеству квадратных отверстий на дюйм (рисунок 3.5). Количество ячеек  $M$ , размер ячейки  $a$ , диаметр проволоки  $w$  и площадь просеивающей поверхности<sup>24</sup>  $A$  связаны следующими уравнениями:

$$M = \frac{1}{a + w} \quad (3.19a)$$

$$a = \frac{1}{M} - w \quad (3.19б)$$

<sup>22</sup> В иностранной литературе используется термин mesh – показывающий количество ячеек сетки, приходящихся на один линейный дюйм (25,4 мм) (прим. ред.)

<sup>23</sup> В иностранной литературе используется термин aperture size (прим. ред.)

<sup>24</sup> В иностранной литературе используется термин open area (прим. ред.)

$$A = \frac{a^2}{(a + w)^2} = (Ma)^2. \quad (3.19B)$$

Например, сито с количеством ячеек, равным 400 и размером ячеек, равным 38 мкм имеет диаметр проволоки 25,5 мкм и площадь просеивающей поверхности 36% от общей площади сита.

Использование специальных металлических сит может расширить диапазон просеивания до 5 мкм или ниже, а сита с перфорированными пластинами могут расширить верхний диапазон до ~ 125 мм.

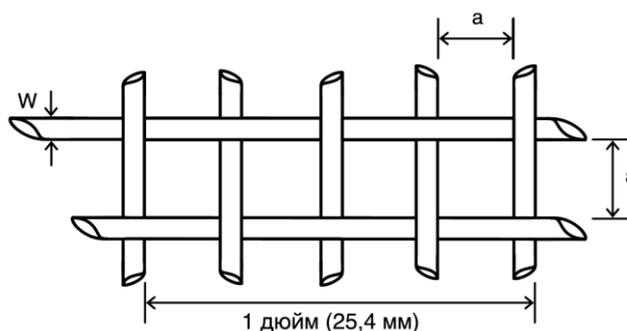


Рисунок 3.5. Размеры проволочной сетки в ситах

Сводные данные об отверстиях сит согласно американскому стандарту (ASTM E 11–87) и британскому стандарту (BS 410) приведены в Приложении. Американские стандартные сита имеют дискретный шаг размеров ячеек, равный  $\sqrt[4]{2}$ . Первоначально размеры ячеек определялись относительно эталонного значения, равного 75 мкм, но в текущем международном стандарте (ISO) в качестве эталонного значения используется 45 мкм.

Просеивание может осуществляться в сухом или влажном состоянии вручную или с помощью специализированных установок. Однако большая часть просеивания выполняется в сухом состоянии с использованием установок, предназначенных для передачи просеиваемому материалу необходимого механического движения – частоты и амплитуды колебаний, а также некоторого вращения. Несколько сит складываются вместе, сито с самыми крупными отверстиями сетки располагается сверху, а с самыми маленькими – внизу, порошок помещается на верхнее сито. Под ситами помещается закрытый поддон для сбора мелких частиц, а на верхнее сито помещается крышка для предотвращения потери материала. Полученная сборка обычно состоит из четырех-шести сит, расположенных с уменьшением размера ячеек с шагом, равным  $\sqrt{2}$ . Сборку подвергают воздействию вибрации в течение фиксированного времени и измеряют остаточную массу порошка на каждом из сит. При стандартной классификации просеивание обычно проводят в течение 20–30 мин. Для полного описания процедуры следует сослаться на американский или британский стандарт. Агломерация порошка и засорение ячеек сита во время просеивания сухого порошка может привести к значительным сложностям при работе с порошками, имеющими частицы размером менее ~ 40 мкм. Использование импульсных струй воздуха для предотвращения засорения ячеек или мокрого просеивания, при котором частицы диспергированы в жидкости, может упростить процесс классификации. Мокрое просеивание также применяется при работе с суспензиями.

Поскольку для адекватного разделения частиц на фракции истинного размера требуется довольно много времени, то распределение частиц по размерам, полученное в ходе большинства операций просеивания, является лишь приблизительным. Однако эта приблизительная характеристика размера может быть весьма полезна для выбора или

проверки сырья в традиционной керамической промышленности. Различные фракции, полученные при просеивании, взвешиваются для оценки распределения частиц по массе. Для частиц, имеющих вытянутую форму, метод обычно позволяет установить наибольший линейный размер частиц. Просеивание нецелесообразно для порошков технической керамики, размер частиц которых обычно менее 1 мкм. Кроме того, его не следует использовать для чистых порошков из-за возможного загрязнения примесями от металлических сит.

### 3.2.4.3. Седиментация

Сферическая частица, падающая в вязкой жидкости с достаточно малой скоростью, вскоре достигает постоянной скорости, называемой *установившейся скоростью*, при которой эффективный вес частицы уравнивается силой трения, действующей на нее со стороны жидкости. Сила трения  $F$ , действующая на частицу задается законом Стокса:

$$F = 6\pi\eta av \quad (3.20)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости,  $a$  – радиус частицы, а  $v$  – установившаяся скорость.

Приравнявая  $F$  к эффективному весу частицы, получаем:

$$x = \left[ \frac{18\eta v}{(d_S - d_L)g} \right]^{1/2}, \quad (3.21)$$

где  $x$  – диаметр сферы,  $g$  – ускорение свободного падения, а  $d_S$  и  $d_L$  – плотности частицы и жидкости соответственно.

Уравнение (3.21) обычно называют *уравнением Стокса*, которое не следует путать с законом Стокса (3.20). Таким образом, измерение скорости седиментации можно использовать для определения диаметра сферы по уравнению Стокса. При исследовании форм частиц, отличных от сферических, измеренный размер частиц называют *диаметром Стокса*  $x_{STK}$  или эквивалентным сферическим диаметром.

Определение размера частиц по формуле (3.21) имеет ограниченный диапазон применимости. Закон Стокса применим для ламинарного или безвихревого потоков (т.е. для условий, в которых отсутствует турбулентный поток) и предполагает отсутствие столкновений или взаимодействий между частицами. Переход от ламинарного к турбулентному течению происходит при некоторой критической скорости  $v_c$ , определяемой следующим выражением:

$$v_c = \frac{N_R \eta}{d_L x}, \quad (3.22)$$

где  $N_R$  – безразмерное число, называемое *числом Рейнольдса*.

Переход от ламинарного к турбулентному течению для рассматриваемых сред происходит при его значении, равном  $\sim 0,2$ . Следовательно:

$$\frac{v d_L x}{\eta} < 0,2 \text{ – ламинарный поток,} \quad (3.23a)$$

$$\frac{v d_L x}{\eta} > 0,2 \text{ – турбулентный поток.} \quad (3.23b)$$

Максимальный размер частиц для ламинарного потока может быть найден подстановкой  $v$  из уравнения (3.21) в уравнение (3.23). Для частиц  $Al_2O_3$ , диспергированных в воде при комнатной температуре,  $x_{max} \approx 100$  мкм.

Для достаточно мелких частиц, подвергающихся осаждению под действием силы тяжести, броуновское движение в результате столкновений с молекулами жидкости может оказывать влияние на измеряемую величину скорости. Этот эффект устанавливает нижний предел размеров частиц, анализируемых с использованием гравитационного осаждения в воде на уровне  $\sim 1$  мкм. Повышение скорости осаждения может быть достигнуто путем центрифугирования суспензии, что позволяет расширить диапазон размеров анализируемых части до  $\sim 0,1$  мкм.

В методе седиментации порошок может быть нанесен тонким слоем поверх столба прозрачной жидкости (иногда это называют двухслойной или линейной методикой), или он может быть равномерно диспергирован в жидкости (методика гомогенной суспензии). Распределение частиц по размерам определяется путем измерения изменения концентрации (или плотности) суспензии как функции времени, высоты столба суспензии или того и другого. Луч света или рентгеновский луч проецируется на заданной высоте через стеклянную емкость, содержащую суспензию, а интенсивность прошедшего луча измеряется фотоэлементом или детектором рентгеновского излучения, расположенным на противоположной стороне. Согласно формуле (3.21), сначала будут оседать частицы большего размера, а затем более мелкие частицы. Интенсивность прошедшего луча  $I$  будет расти в соответствии с уравнением:

$$I = I_0 \exp(-KACy), \quad (3.24)$$

где  $I_0$  – интенсивность падающего луча,  $K$  – постоянная, называемая коэффициентом экстинкции,  $A$  – площадь проекции на единицу массы частиц,  $C$  – концентрация частиц по массе,  $y$  – длина пути, проходимого светом через суспензию.

Распределение частиц по размерам (например, совокупный массовый процент более мелких частиц (СМПМ) по сравнению с диаметром Стокса) рассчитывается из измеренного отношения интенсивностей  $I/I_0$  и уравнения (3.21).

#### 3.2.4.4. Резистивное импульсное зондирование (счетчик Коултера)

В счетчике Коултера количество и размер частиц, взвешенных в электролите, измеряется путем их прохождения через узкое отверстие, по обе стороны от которого погружен электрод (рисунок 3.6). Когда частица проходит через отверстие, она вытесняет эквивалентный объем электролита и вызывает изменение электрического сопротивления, величина которого пропорциональна объему частицы. Изменения сопротивления преобразуются в импульсы напряжения, которые усиливаются, измеряются и подсчитываются для получения данных о распределении взвешенных частиц по размерам. Поскольку количество и объем частиц измеряются с помощью этого метода, распределение частиц по размерам будет состоять из СПМ (или СПК) в зависимости от объемного диаметра  $x_v$ .

Влияние формы частиц на получаемые результаты измерений установлено не до конца. Отмечается, что форма частиц, шероховатость поверхности и природа материала незначительно влияют на результаты анализа, однако имеются существенные доказательства того, что измеряемый параметр размера соответствует некоторой «оболочке» частицы [3]. Этот метод подходит для плотных частиц с размерами в диапазоне 1–100 мкм, но при необходимости и использовании нескольких отверстий диапазон измерений может быть расширен до 0,5–400 мкм. Метод наиболее чувствителен, когда размер частиц близок к диаметру отверстия. Однако блокирование отверстия крупными частицами является существенной проблемой.

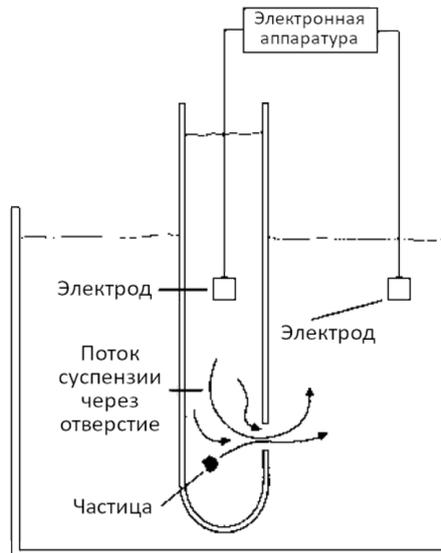


Рисунок 3.6. Аппарат резистивного импульсного зондирования (счётчик Коултера). Первоначально применяемый для подсчета клеток крови, этот метод стал довольно популярным для анализа размеров частиц керамических порошков

### 3.2.4.5. Рассеяние света

Луч света интенсивностью  $I_0$ , входящий в столб дыма, выйдет из него с интенсивностью  $I$ , меньшей, чем  $I_0$ . При этом большая часть потери интенсивности происходит не из-за поглощения света частицами дыма, а из-за его рассеяния. Значительную интенсивность рассеянного света  $I_s$  можно легко обнаружить, наблюдая за колонной дыма сбоку в затемненном помещении.

Для системы мелких частиц, диспергированных в жидкости или газе, измерение  $I_s$  представляет собой универсальный и мощный метод определения размеров частиц. Крупные частицы имеют тенденцию отражать свет обратно к источнику почти так же, как на этой странице свет «обратно рассеивается» к глазам читателя. Однако по мере того, как размер частиц уменьшается, приближаясь к длине волны света, возникает тенденция к рассеиванию под небольшими углами к направлению падающего луча (рисунок 3.7).

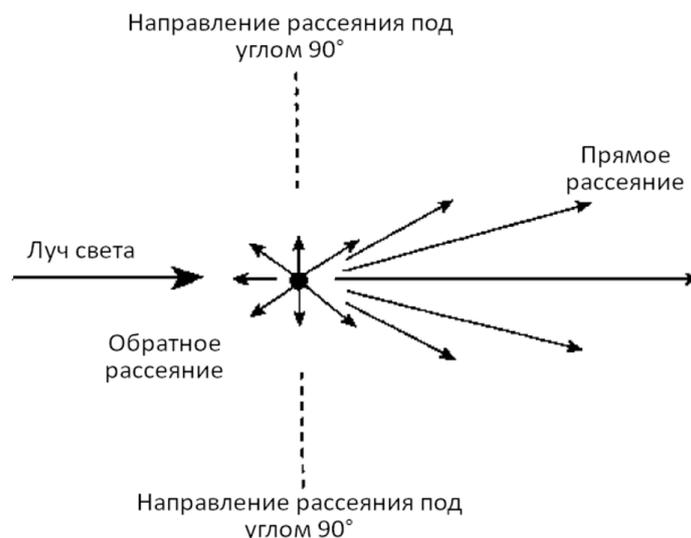


Рисунок 3.7. Изображение прямого рассеяния света мелкими частицами

Многие приборы основаны на измерении интенсивности  $I_s$  этого рассеянного света как функции угла рассеяния. Зависимость  $I_s$  от размера частиц определяется теорией дифракции. Из-за сложности общей теории обычно рассматриваются три предельных случая, выраженные через отношения размера частицы  $x$  к длине волны  $\lambda$  падающего света:

1.  $x \ll \lambda$ , теория рэлеевского рассеяния
2.  $x \approx \lambda$ , теория Ми
3.  $x \gg \lambda$ , теория дифракции Фраунгофера

Первое количественное исследование рассеяния на малых частицах было выполнено в 1871 г. Рэлеем. Теория показывает, что  $I_s$  пропорционально квадрату объема частицы. Для более крупных частиц ( $x \gg \lambda$ ) применяется теория дифракции Фраунгофера. В этом случае распределение  $I_s$  аналогично распределению для дифракции от одной щели, где вместо ширины щели используется размер рассеивающей частицы. В теории Фраунгофера  $I_s$  пропорциональна квадрату ширины щели, так что при рассеянии от частиц  $I_s$  пропорциональна площади проекции частицы. На основании теории дифракции, угол рассеяния  $\theta$  обратно пропорционален размеру частицы и определяется выражением:

$$\sin \theta = \frac{1,22\lambda}{x}. \quad (3.25)$$

Более мелкие частицы рассеивают небольшое количество света, но, согласно формуле (3.25), они рассеивают свет на больший угол.

В последние годы благодаря доступности лазерных источников интенсивного монохроматического источника света (например, гелий-неоновый лазер, излучающий свет с длиной волны 0,63 мкм) и снижения стоимости компьютеров для анализа данных, светорассеяние стало важным методом измерения размеров частиц.

Порошок можно анализировать в сухом состоянии или, чаще, в виде разбавленной суспензии. Измерения можно проводить точно и довольно быстро. Для приборов, основанных на теории дифракции Фраунгофера, достоверный диапазон размеров составляет 2–100 мкм. Использование специальных систем сбора света и теории Ми может расширить диапазон до 0,1–1000 мкм.

Частицы размером менее 1 мкм подвержены броуновскому движению при диспергировании в жидкости из-за столкновений с молекулами жидкости. Движение увеличивается с температурой (увеличение импульса сталкивающихся молекул) и с уменьшением размера частицы (большая вероятность столкновения, усиленный отклик частицы на столкновение). Броуновское движение приводит к рассеянию падающего света и флуктуациям средней интенсивности. Детектор света (часто расположенный под прямым углом к падающему свету) регистрирует эти колебания, и полученные данные используются для определения размера частиц на основе уравнения Стокса – Эйнштейна:

$$a = \frac{kT}{3\pi\eta D}, \quad (3.26)$$

где  $a$  – радиус частицы (предположительно сферической),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $D$  – коэффициент диффузии.

Этот метод, иногда называемый динамическим светорассеянием или фотонной корреляционной спектроскопией, может использоваться для измерения размера частиц в диапазоне от  $\sim 5$  нм до  $\sim 1$  мкм<sup>25</sup>.

<sup>25</sup> В настоящее время диапазон измеряемых частиц существенно шире (прим.ред.)

### 3.2.4.6. Уширение рентгеновских пиков

Уширение пиков дифракции рентгеновских лучей достаточно удобный метод измерения размеров частиц менее 0,1 мкм [6-8]. По мере уменьшения размера кристалла, ширина дифракционного пика (или размер дифракционного пятна) увеличивается. Приближенное выражение для уширения пика описывается уравнением Шерера:

$$x = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.27)$$

где  $x$  – размер кристалла,  $C$  – числовая константа ( $\sim 0,9$ ),  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей,  $\beta$  – эффективное уширение как полная ширина на полувысоте в радианах,  $\theta$  – угол дифракции.

Эффективное уширение  $\beta$  – это измеренное уширение с поправкой на уширение, обусловленное (1) прибором и (2) внутренними (остаточными) напряжениями в материале. Уширение, обусловленное прибором, наиболее точно определяется при использовании монокристалла с эталонным уширением. Остаточные напряжения возникают в результате охлаждения или нагрева образца, и связаны с неоднородностями структуры или анизотропией теплового расширения. Уширение зависит от величины и знака напряжений, пропорционально  $\tan\theta$ , и может быть выделено на фоне уширения, связанного с размером кристаллов (пропорционального  $1/\cos\theta$  согласно (3.27)). Компьютерное программное обеспечение, входящее в состав большинства современных дифрактометров, позволяет довольно быстро и точно определять размер кристаллов методом уширения пиков.

Здесь, для описания размера, полученного по данным уширения рентгеновских пиков, используется термин *размер кристалла*. Это связано с тем, что описанный метод позволяет измерить размер кристаллов независимо от того, состоят ли частицы из монокристаллов, поликристаллов или агломератов. Если первичные частицы состоят из монокристаллов, то размер кристаллов, определяемый уширением рентгеновских пиков, будет сравним с размером частиц, определенным другими методами, такими как электронная микроскопия. Для поликристаллических первичных частиц или агломератов он будет намного меньше размера, определенного другими методами.

### 3.2.5. Площадь поверхности

Площадь поверхности порошков сама по себе является важной характеристикой, однако она также может использоваться для определения среднего размера частиц при определенных допущениях в отношении формы частиц и наличия или отсутствия пор. Методы измерения площади поверхности основаны на явлении адсорбции газа [3, 9]. Термин адсорбция в данном случае относится к конденсации газов (*адсорбат*) на свободной поверхности твердого тела (*адсорбент*), и его следует отличать от абсорбции, при которой молекулы газа проникают в абсорбирующее твердое тело. Адсорбцию обычно делят на две категории:

1. Физическая адсорбция – адсорбция, вызванная действием сил притяжения между твердым телом и молекулами газа (аналогичных по природе слабым силам Ван-дер-Ваальса, вызывающих конденсацию жидкости из пара).
2. Химическая адсорбция или хемосорбция – адсорбция, вызванная образованием прочных химических связей между молекулами газа и поверхностью.

Данный раздел будет посвящен физической адсорбции, лежащей в основе методов измерения площади поверхности.

При определении площади поверхности количество газа, адсорбированного фиксированной массой твердого тела при фиксированной температуре, измеряется при различных давлениях газа  $p$ . Обычно с порошком контактирует заданный объем газа, и количество адсорбированного газа определяется по величине падения давления, согласно газовым законам. Далее строится график *изотермы адсорбции* – зависимости количества адсорбированного газа от давления  $p$  (или  $p/p_0$ , если газ находится под давлением ниже давления насыщенного пара  $p_0$ ). В литературе описано большое число изотерм адсорбции, измеренных для самых разных твердых веществ. Изотермы удобнее разделить на пять типов (рисунок 3.8): типы I-V соответствуют классификации, предложенной Брунауэром и др. [10], называемой классификацией Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) [11] или просто классификацией Брунауэра [12]. Изотерма VI типа, называемая ступенчатой изотермой, относительно редка, но представляет особый интерес с точки зрения теории процесса адсорбции. Адсорбция газов твердыми телами, не содержащими пор, в подавляющем большинстве случаев приводит к получению изотерм II типа. Из этой изотермы можно определить значение емкости монослоя твердого тела, определяемой как количество газа, необходимое для образования монослойного покрытия на поверхности<sup>26</sup> твердого тела. По этой емкости монослоя рассчитывается удельная поверхность твердого тела.

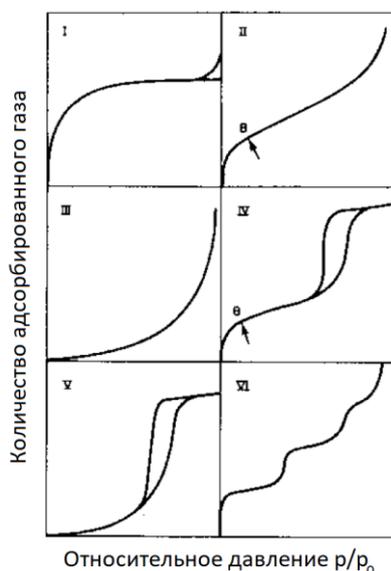


Рисунок 3.8. Классификация изотерм адсорбции. Типы I–V соответствуют классификации Брунауэра [10], тип VI – ступенчатая изотерма

Кинетическая модель адсорбции была предложена почти столетие назад Ленгмюром [13]. В ней поверхность твердого тела рассматривалась как совокупность центров адсорбции. Ленгмюр постулировал состояние динамического равновесия, при котором скорость конденсации молекул газа на незанятых участках поверхности равна скорости испарения молекул газа с занятых участков. Анализ этого состояния приводит к уравнению:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (3.28)$$

где  $V$  – объем газа, адсорбированного на единицу массы твердого тела при давлении газа  $p$ ,  $V_m$  – объем газа, необходимый для образования одного монослоя, а  $b$  – эмпирическая константа.

<sup>26</sup> Под поверхностью понимается удельная поверхность, отнесенная к единице массы тела (прим.ред.)

Уравнение (3.28) представляет собой уравнение адсорбции Ленгмюра для случая, когда адсорбция ограничивается монослоем и больше подходит для изотерм I типа.

Приняв механизм адсорбции Ленгмюра и вводя ряд упрощающих предположений, Брунауэр и др. [11] вывел уравнение, описывающее многослойную адсорбцию (изотерма II типа), лежащую в основе измерений площади поверхности. Уравнение, обычно называемое уравнением БЭТ<sup>27</sup>, может быть выражено в виде:

$$\frac{p/p_0}{V(1 - p/p_0)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0}, \quad (3.29)$$

где  $c$  – константа.

Применительно к экспериментальным данным, график зависимости левой части уравнения (3.29) от величины  $p/p_0$  должен давать прямую линию с наклоном  $s$  и точкой пересечения с осью  $i$ , задаваемых следующими формулами:

$$s = \frac{c - 1}{V_m c} \quad (3.30a)$$

$$i = \frac{1}{V_m c}. \quad (3.30б)$$

Следовательно, объем монослоя  $V_m$  может быть получен как:

$$V_m = \frac{1}{s + i}. \quad (3.31)$$

Значение  $V_m$  может быть использовано для вычисления удельной поверхности твердого тела согласно следующему выражению:

$$S_w = \frac{N_A \sigma V_m}{V_0}, \quad (3.32)$$

где  $S_w$  – удельная площадь поверхности ( $\text{м}^2/\text{г}$ ),  $N_A$  – число Авогадро ( $6,023 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>),  $\sigma$  – площадь молекулы адсорбированного газа (для азота  $\sigma = 16,2 \times 10^{-20}$   $\text{м}^2$ ),  $V_m$  – удельный объем монослоя (в  $\text{см}^3/\text{г}$ ),  $V_0$  = объем 1 моль газа для стандартных условий ( $22,400$   $\text{см}^3/\text{моль}$ ).

Подставляя эти значения в уравнение (3.27), получаем следующее выражение для адсорбции азота:

$$S_w = 4,35V_m. \quad (3.33)$$

Предполагая, что порошок не содержит агломератов, а частицы порошка являются сферическими и плотными, их размер можно оценить как:

$$x = \frac{6}{S_w d_s}, \quad (3.34)$$

где  $d_s$  – плотность твердого тела.

<sup>27</sup> В иностранной литературе используется термин BET (прим.ред.)

Общеизвестно, что уравнение БЭТ справедливо для относительных давлений ( $p/p_0$ ), лежащих в диапазоне от  $\sim 0,05$  до  $\sim 0,3$ , однако существует множество примеров, когда график БЭТ отклоняется от линейной зависимости при величине относительного давления не превышающей  $\sim 0,2$ .

В качестве адсорбата могут использоваться различные газы, однако стандартным методом является метод адсорбции азота ( $\sigma = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ ) при температуре кипения жидкого азота (77 К). Аргон ( $\sigma = 16,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ ) является хорошей альтернативой, поскольку он химически инертен, состоит из сферически симметричных одноатомных молекул, и его адсорбцию относительно легко измерить при температуре кипения жидкого азота. Азот и аргон хорошо подходят для исследования порошков с удельной поверхностью более  $1 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для порошков с меньшей площадью поверхности рекомендуется использование криптона ( $\sigma = 19,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ ) при температуре кипения жидкого азота.

### 3.2.6. Пористость частиц

Из-за выбранного метода синтеза многие порошки могут состоять из пористых агломератов первичных частиц. Часто требуется количественно охарактеризовать пористость агломератов и распределение пор по размерам. Для характеристики открытых пор (т.е. пор, не изолированных от внешней поверхности) используют два метода: метод адсорбции газа (иногда называемый *капиллярной конденсацией*) и метод порометрии, основанный на внедрении ртути в поры твердого тела (называемый *ртутной порометрией*). Характеристикой поры является ее размер, выраженный диаметром, радиусом или шириной. Классификация пор по размерам приведена в таблице 3.6. Диапазон применимости описанных методов перекрывается, однако метод капиллярной конденсации более применим для измерения мезопор, а метод ртутной порометрии для макропор.

Таблица 3.6

**Классификация пор по размеру (диаметру или ширине)**

Категория	Размер пор (нм)
Микропоры	< 2
Мезопоры	2-50
Макропоры	> 50

#### 3.2.6.1. Адсорбция газа

При небольших давлениях ( $p/p_0 < \sim 0,3$ ) адсорбированный газ создает на твердой поверхности многослойное покрытие, и, как было описано ранее, это явление лежит в основе метода БЭТ. При более высоких давлениях газ может конденсироваться с образованием жидкости в капиллярах пористого твердого тела. Эту конденсацию можно использовать для определения размеров пор и распределения пор по размерам. При конденсации изотерма адсорбции (рисунок 3.9) обычно имеет петлю гистерезиса между адсорбционной и десорбционной ветвями, что характерно для изотерм IV типа.

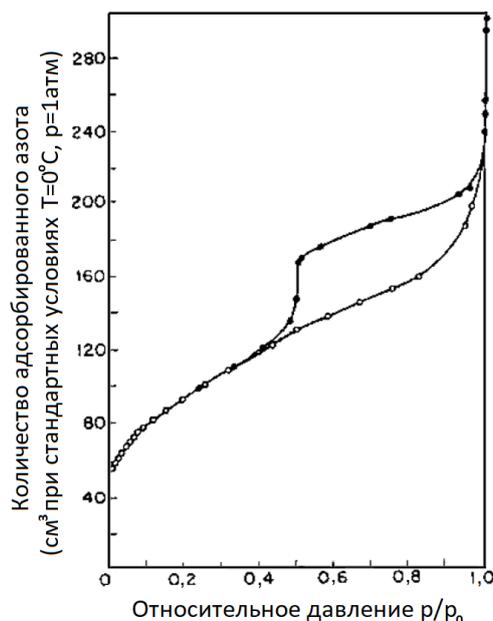


Рисунок 3.9. Данные адсорбции азота (белые точки) и десорбции (черные точки), использованные при определении распределения пор по размерам [3]

При наличии в твердом тела цилиндрических капилляров радиусом  $r$ , относительное давление газа в капиллярах при конденсации будет определяется уравнением Кельвина:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2\gamma_{LV}V_L \cos \theta}{RT r} \quad (3.35)$$

где  $p$  – давление газа над мениском радиуса  $r$ ,  $p_0$  – давление насыщающего газа жидкости, имеющей плоскую поверхность,  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение границы раздела жидкость-пар,  $V_L$  – молярный объем жидкости,  $\theta$  – угол контакта между жидкостью и стенкой поры,  $R$  – газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура.

Из уравнения Кельвина следует, что давление пара  $p$  над вогнутым мениском должно быть меньше  $p_0$ . Следовательно, капиллярная конденсация пара в жидкость должна происходить внутри поры при некотором давлении  $p$ , меньшем, чем  $p_0$  и определяемом радиусом поры  $r$ .

Определение распределения пор по размерам с помощью уравнения Кельвина, применяемого к капиллярно-конденсационной части изотерм типа IV, практически полностью ограничивается на практике использованием азота в качестве адсорбируемого газа. Во многом на это повлияло преобладающее использование азота для измерения площади поверхности, поскольку из одной и той же изотермы могут быть получены и площадь поверхности, и распределение пор по размерам. Если объем газа, адсорбированного на внешней поверхности твердого тела, мал по сравнению с объемом, адсорбированным в порах, то суммарный объем адсорбированного газа  $V_g$ , переходящего в сжиженное (конденсированное) состояние и занимающий при этом объем  $V_c$ , показывает объем пор. Связь между  $V_g$  и  $V_c$  описывается следующим уравнением:

$$V_c = \frac{M_w V_g}{\rho_L V_0} \quad (3.36)$$

где  $M_w$  – молекулярная масса адсорбата,  $\rho_L$  – плотность сжиженного газа при давлении его насыщенного пара, а  $V_0$  – молярный объем газа при стандартных условиях (22,400 см<sup>3</sup>).

Для азота:  $M_w = 28$  г и  $\rho_L = 0,808$  г/см<sup>3</sup>, следовательно:

$$V_c = 1,547 \times 10^{-3} V_g. \quad (3.37)$$

Для случая адсорбции азота при температуре кипения жидкого азота (77 К),  $\gamma_{LV} = 8,72 \cdot 10^{-3}$  Н/м,  $V_L = 34,68 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>,  $\theta$  предполагается равным нулю, поэтому из уравнения (3.35) получаем:

$$r = \frac{-4,05 \times 10^{-1}}{\log(p/p_0)} \text{ нм}. \quad (3.38)$$

Типичные значения  $p/p_0$  находятся в диапазоне 0,5–0,95, то есть метод адсорбции газа применим только к порам радиусом  $\sim 1$ –20 нм.

Для любого значения относительного давления  $p_i/p_0$  на изотерме, значение  $V_{ci}$  дает совокупный объем пор, имеющих радиус меньший или равный  $r_i$ . Значения  $V_{ci}$  и  $r_i$  определяются по формулам (3.37) и (3.38), соответственно. Зависимости распределения пор по размерам  $v(r)$  от величины  $r$ , можно получить дифференцированием кривой совокупного объема пор по  $r$  (т.е.  $v(r) = dV_c/dr$ ). Такой анализ не учитывает того обстоятельства, что при капиллярной конденсации стенки пор уже покрыты адсорбированным слоем газа. Таким образом, капиллярная конденсация происходит не в самой поре непосредственно, а в некотором «ядре» – области поры, имеющей меньший объем. Таким образом, рассчитанные значения размера пор соответствуют размеру этой области.

Как было отмечено ранее, характерной особенностью изотерм IV типа является петля гистерезиса. Точная форма петли варьируется от одной адсорбционной системы к другой, но, как видно из рисунка 3.9, при любом заданном относительном давлении, количество адсорбированного компонента всегда больше вдоль ветви десорбции, чем вдоль ветви адсорбции. Поры, имеющие форму бутылки, представляющие собой цилиндр, закрытый с одного конца и с узкой горловиной на другом конце (рисунок 3.10а), играют важную роль в объяснении причин появления петли гистерезиса. Адсорбционная ветвь петли гистерезиса соответствует значениям радиуса основного цилиндра  $r_w$ , а десорбционная ветвь – значениям радиуса горловины  $r_n$ . Представление поры в виде бутылки с узким горлышком является упрощенным, и на практике более вероятен ряд взаимосвязанных пор с изменяющимся диаметром (рисунок 3.10б).

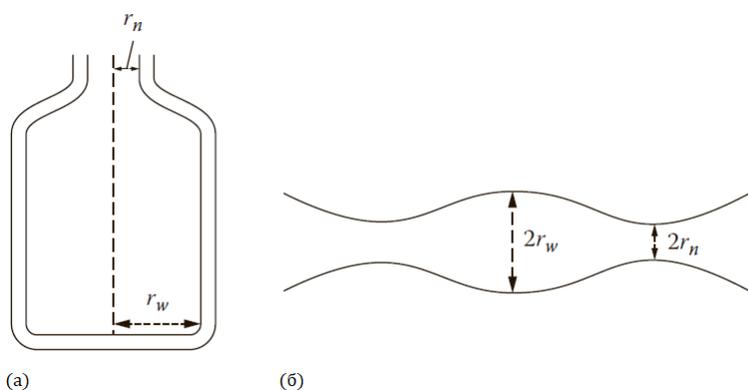


Рисунок 3.10. Схематическое изображение пор, приводящих к появлению петли гистерезиса:  
(а) пора, имеющая форму бутылки, (б) ряд взаимосвязанных пор с изменяющимся диаметром

### 3.2.6.2. Ртутная порометрия

При исследовании керамических материалов чаще используют метод ртутной порометрии, чем метод адсорбции газа, поскольку размеры пор в керамиках обычно соответствуют диапазону макропор. В основе методики лежит капиллярный эффект (рисунок 3.11). Жидкость, смачивающая стенки узкого капилляра (контактный угол  $\theta < 90^\circ$ ), поднимается вверх по его стенкам. Уровень жидкости, не смачивающей стенки капилляра ( $\theta > 90^\circ$ ), будет ниже уровня жидкости, расположенной вне капилляра. Для того, чтобы заставить не смачивающуюся жидкость течь вверх по капилляру и получить одинаковый уровень жидкости в емкости и в капилляре, необходимо приложить давление. Для капилляра с главными радиусами кривизны  $r_1$  и  $r_2$  в двух ортогональных направлениях это давление задается уравнением Юнга и Лапласа:

$$p = -\gamma_{LV} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cos \theta, \quad (3.39)$$

где  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение границы раздела жидкость-пар.

Для цилиндрического капилляра радиуса  $r$  уравнение (3.39) принимает вид:

$$p = \frac{-2\gamma_{LV} \cos \theta}{r}. \quad (3.40)$$

В зависимости от чистоты ртути и состояния поверхности образца, значения  $\gamma_{LV}$  и  $\theta$  немного различаются. Средние значения, найденные в литературе, составляют  $\gamma_{LV} = 0,480$  Н/м и  $\theta = 140^\circ$ . Тогда уравнение (3.40) принимает вид (здесь единицы измерения  $p$  – МПа,  $r$  – мкм):

$$r = \frac{0,735}{p}. \quad (3.41)$$

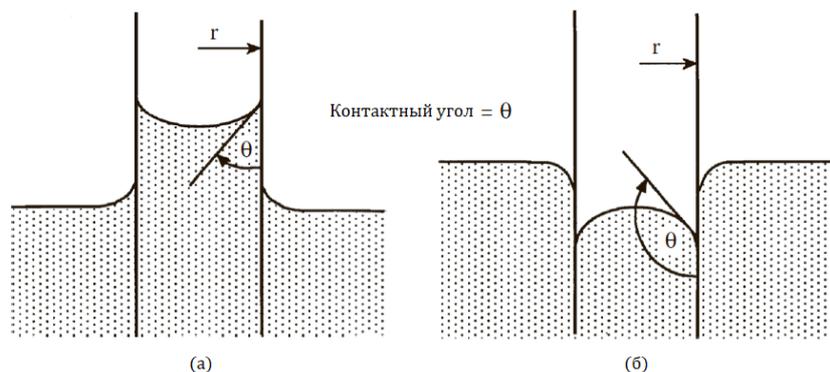


Рисунок 3.11. Капиллярный эффект для (а) смачивающей жидкости (угол смачивания  $> 90^\circ$ ) и (б) несмачивающей жидкости (угол смачивания  $< 90^\circ$ )

В методе ртутной порометрии держатель образца частично заполняется порошком, вакуумируется, а затем заполняется ртутью. Объем ртути, проникшей в образец,  $V_m$ , измеряется как функция приложенного давления  $p$ . Пример такого типа данных показан на рисунке 3.12. Предполагая, что поры имеют цилиндрическую форму, значение  $V_{mi}$  при любом значении приложенного давления  $p_i$  дает совокупный объем всех пор, имеющих радиус *равный или больший* радиуса  $r_i$ . Такая интерпретация данных противоположна интерпретации данных, полученных методом адсорбции газа, при которой совокупный объем пор равен объему пор, имеющих радиус *меньший или равный*  $r_i$ . Таким образом, в

ртутной порометрии совокупный объем пор уменьшается с увеличением  $r$  (рисунок 3.13), в то время как при адсорбции газа совокупный объем пор увеличивается с увеличением  $r$ . Однако в обоих методах распределение пор по размерам  $v(r)$  получается дифференцированием кривой суммарного объема пор по  $r$ . Распределение пор по размерам также может быть получено непосредственно из данных для  $V_m$  в зависимости от  $p$  (рисунок 3.12) с помощью следующего уравнения:

$$v(r) = \frac{dV_m p}{dp r}. \quad (3.42)$$

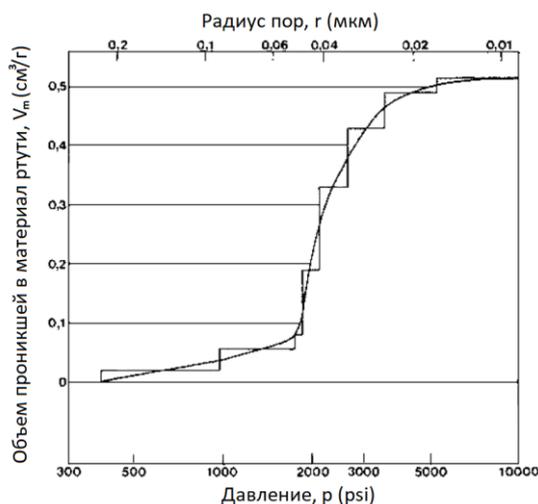


Рисунок 3.12. Данные ртутной порометрии, показывающие объем проникшей ртути  $V_m$  в зависимости от величины давления [3]

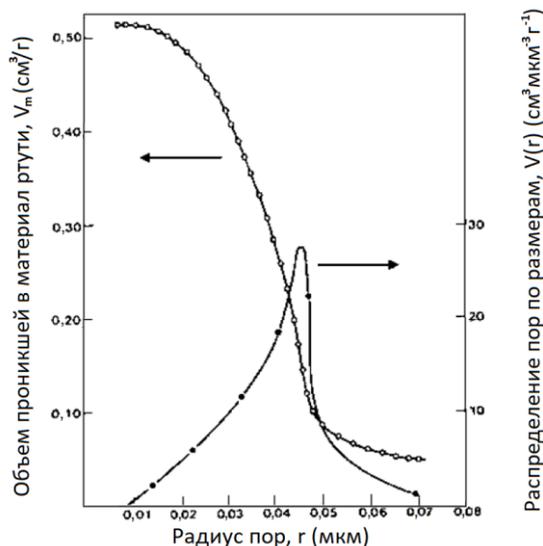


Рисунок 3.13. Данные ртутной порометрии из рисунка 3.12, пересчитанные для наглядного изображения внедренного объема  $V_m$  (белые точки) и распределения пор по размерам  $v(r)$  (темные точки) как функций от радиуса поры  $r$  [3]

Давления, доступные в приборах для ртутной порометрии (порозиметрах), позволяют проводить измерения размеров пор, лежащих в диапазоне от  $\sim 5$  нм до 200 мкм, однако методика становится менее определенной по мере приближения к нижнему пределу указанного диапазона. Следует помнить, что в уравнении (3.40) предполагается, что поры имеют круглое поперечное сечение, что маловероятно на практике. Кроме того,

для пор, имеющих форму бутылки (рисунок 3.10) использование уравнения (3.40) приводит к получению радиуса горловины  $r_n$ , не являющегося точным показателем фактических размеров пор. Такие поры могут также вызывать гистерезис, поскольку они заполняются при давлении, характерном для радиуса горловины, а опустошаются при давлении, характерном для радиуса основного цилиндра  $r_w$ . Кроме того, предполагается, что сжимаемость ртути и пористого образца не зависит от величины приложенного давления, что невозможно для нижнего предела диапазона размеров пор, заполняемых при достаточно высоком давлении.

### 3.2.6.3. Пикнометрия

Пикнометрию можно использовать для оценки изолированной пористости в частицах. На практике измеряется кажущаяся (удельная) плотность частиц  $d_a$ , определяемая как:

$$d_a = \frac{\text{масса твердого тела}}{\text{объем твердого вещества} + \text{объем изолированных пор}}. \quad (3.43)$$

Если  $d_t$  – теоретическая плотность частиц (т.е. плотность твердого тела не содержащего пор), тогда величина изолированной пористости равна  $1 - d_a/d_t$ . Обычно величина  $d_t$  берется из справочников. Для кристаллических материалов значение  $d_t$  можно рассчитать из параметров элементарной ячейки кристаллической структуры, определенных с помощью рентгеновской дифракции.

Для более крупных порошков (размер частиц  $> \sim 10$  мкм) используется жидкостный пикнометр. Градуированный сосуд (пикнометр) взвешивают (масса  $m_0$ ), после чего помещают внутрь сосуда порошок (общая масса  $m_1$ ). Затем туда же добавляют жидкость известной плотности  $d_L$  (общая масса  $m_2$ ). Отдельно взвешивается пикнометр, содержащий только жидкость (т.е. без порошка) (масса  $m_3$ ). Кажущаяся плотность частиц  $d_a$  рассчитывается по следующему уравнению:

$$d_a = \frac{m_1 - m_0}{(m_3 - m_0) - (m_2 - m_1)} (d_L - d_{\text{возд}}) + d_{\text{возд}}, \quad (3.44)$$

где  $d_{\text{возд}}$  – плотность воздуха.

Хорошая смачиваемость поверхности частиц жидкостью и удаление захваченного в порах воздуха обычно достигается путем кипячения жидкости.

Гелиевая пикнометрия обычно используется для порошков, имеющих размер частиц менее 10 мкм. Небольшой размер молекул гелия позволяет им проникать в очень мелкие поры. Объем, занимаемый твердым телом, определяется объемом вытесненного газа. Затем, кажущаяся плотность образца рассчитывается из массы используемого порошка и его измеренного объема.

## 3.3. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ

Основные элементы, легирующие элементы и примеси, присутствующие в порошке, могут оказывать существенное влияние на его последующую обработку и микроструктуру получаемых керамик. Концентрация основных элементов в порошке отличается в зависимости от методов и условий его синтеза. Небольшие концентрации легирующих элементов (от 0,1 до 10 ат.%) вводят в порошок для улучшения его обрабатываемости (повышения технологичности выполняемых с ним операций) и повышения свойств

конечного материала. Примеси в концентрациях менее нескольких сотен миллионных долей (ppm) неизменно присутствуют даже в самых чистых порошках.

В настоящее время доступно несколько методов количественного анализа химического состава, включающих: (1) оптическую спектроскопию (атомно-абсорбционную, атомно-эмиссионную и флуоресцентную), (2) рентгенофлуоресцентный анализ, (3) масс-спектрометрию, (4) электрохимический анализ и (5) ядерно- и радиоизотопный анализ. Принципы работы, оборудование и подходы, используемые в этих и других методах анализа химического состава, описаны в работе [14]. Для керамических порошков наиболее часто используемым методом является оптическая атомная спектроскопия с использованием атомной абсорбции (ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия) или атомной эмиссии (АЭС – атомно-эмиссионная спектроскопия). Высокая точность анализа в сочетании с низкими пределами обнаружения делают эти методы очень ценным для определения концентрации основных элементов, легирующих элементов и примесей.

Рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФЛА<sup>28</sup>), уже много лет используется для измерения концентраций основных и примесных элементов. Повышение чувствительности метода, достигнутое в последние годы, позволяет применять его для анализа примесей. Однако чувствительность РФЛА резко снижается при анализе элементов с малым атомным номером, поэтому этот метод нельзя использовать для количественной оценки содержания элементов с атомным номером  $Z < 9$ . По сравнению с РФЛА, современные приборы АА- или АЭ-спектроскопии проще в использовании, дешевле, имеют аналогичную точность анализа и лучшую чувствительность. Оптическая атомная спектроскопия идеально подходит для анализа растворов, поэтому метод требует полного растворения порошка в жидкости. Для сравнения, РФЛА идеально подходит для анализа твердых образцов, и это может быть явным преимуществом при изучении керамических порошков, которые обычно трудно растворимы. В таблице 3.7 собраны основные характеристики оптической атомной спектроскопии РФЛА и РФА.

Таблица 3.7

**Общие методы химического анализа керамических порошков [14-17]**

Характерная черта	ААС с пламенной атомизацией	АЭС с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)	ААС в графитовой печи	Рентгено-флуоресцентная спектроскопия (РФЛА)	Рентгено-фазовый анализ / Рентгеновская дифракция (РФА <sup>29</sup> )
Диапазон	Металлы и металлоиды	Металлы и металлоиды	Металлы и металлоиды	$Z > 8$	Кристаллич. материалы
Общее состояние образца	Жидкость	Жидкость	Жидкость	Твёрдый	Твёрдый
Предел обнаружения <sup>a</sup> (ppm)	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-1}$	$10^{-5} - 10^{-2}$	$>10$	$10^3 - 10^4$
Точность измерений <sup>b</sup> (%)	0,2 – 1	0,5 – 2	1 – 2	0,1 – 0,5	0,2 – 0,5
Точность результатов измерений <sup>b</sup> (%)	1 – 2	2 – 5	5 – 10	0,1 – 1	0,5 – 5

<sup>a</sup> Минимальная концентрация или масса элемента, которая может быть обнаружена с известным уровнем достоверности.

<sup>b</sup> Относительное стандартное отклонение.

<sup>b</sup> Относительная ошибка.

<sup>28</sup> В иностранной литературе используется термин x-ray fluorescence (XRF) (прим.ред.)

<sup>29</sup> В иностранной литературе используется термин x-ray diffraction (XRD) (прим.ред.)

### 3.3.1. Оптическая спектроскопия: атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная

Оптическая атомная спектроскопия основана на переходах электронов между внешними энергетическими уровнями атомов. Для многоэлектронного атома существует множество уровней энергии в основном состоянии атома, то есть состоянии с наименьшей энергией. Также существует большое количество незанятых энергетических уровней, на которые электроны могут перейти. В атоме, находящемся в возбужденном состоянии, часть электронов переходит на более высокие энергетические уровни. Для упрощения будем рассматривать только два энергетических уровня: один в основном состоянии атома с энергией  $E_g$ , а другой в возбужденном состоянии с энергией  $E_e$  (рисунок 3.14).

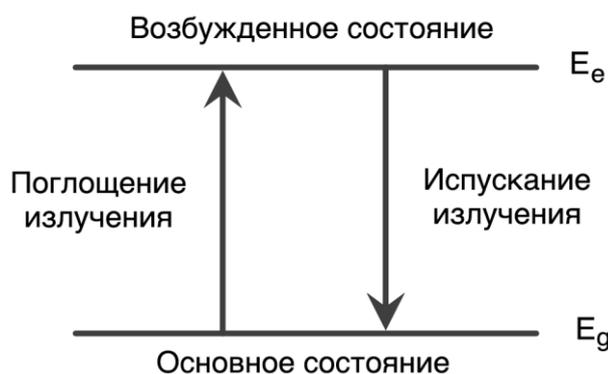


Рисунок 3.14. Схематическое изображение переходов, фиксируемых методом оптической атомной спектроскопии

Частота излучения, поглощаемого или испускаемого во время перехода электрона с одного уровня на другой, определяется законом Планка:

$$\nu = \frac{E_e - E_g}{h}, \quad (3.45)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Переходы, используемые в методе оптической атомной спектроскопии, включают переходы с довольно низкой энергией, так что длина волны излучения, заданная уравнением (3.45), находится в диапазоне от  $\sim 10$  нм до 400 мкм. Обычно эти переходы происходят между внешними энергетическими уровнями атома.

Для атомов, находящихся в тепловом равновесии при температуре  $T$ , число атомов в возбужденном состоянии  $n_e$  связано с числом в основном состоянии  $n_g$  уравнением Больцмана:

$$\frac{n_e}{n_g} = \exp \left[ \frac{-(E_g - E_e)}{kT} \right], \quad (3.46)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Число атомов в основном состоянии будет меньше общего числа атомов  $n$  из-за того, что часть атомов находится в возбужденном состоянии  $n_e$ . Однако если температура не очень высокая,  $n_g$  будет примерно равно  $n$ . Из уравнения (3.46) следует, что число возбужденных атомов  $n_e$  будет пропорционально  $n$ . Следовательно, интенсивность

поглощенного или испускаемого излучения, пропорциональная  $n_e$ , будет пропорциональна общему числу атомов  $n$ . Поскольку каждый элемент имеет свои собственные характеристические уровни энергии, элементный состав можно определить по длине волны (частоте) поглощенного или испускаемого излучения, а по интенсивности излучения можно определить его концентрацию.

Связь между интенсивностью поглощенного или испускаемого излучения и концентрацией атомов может быть строго определена [15], но на практике при проведении количественного анализа такая связь используется редко. Вместо этого подготавливаются стандартные образцы с известными концентрациями, и для них определяется интенсивность. Концентрация неизвестного образца  $C_u$ , определяется по калибровочной кривой или, проще говоря, из соотношения:

$$C_u = C_s \frac{I_u}{I_s}, \quad (3.47)$$

где  $C_s$  – концентрация элемента в стандарте,  $I_u$  и  $I_s$  – измеренные интенсивности неизвестного и стандартного образцов соответственно.

Для анализа керамических порошков методом оптической атомной спектроскопии часть порошка должна быть разделена на отдельные атомы. На практике это достигается путем растворения порошка в жидкости с образованием раствора, который затем разбивается на мелкие капли и испаряется. Пар содержит атомы исследуемого материала. Точность измерений, проводимых методом оптической атомной спектроскопии, в большой степени зависит от этого этапа. Испарение чаще всего достигается путем введения капель в пламя (этот метод называется ААС с пламенной атомизацией). Основные проблемы этого метода связаны с неполной диссоциацией наиболее тугоплавких элементов (например, В, V, Та и W) в пламени, а также с трудностями определения элементов, имеющих резонансные линии в дальней ультрафиолетовой области (например, Р, S, и галогенов). Несмотря на то, что ААС является относительно быстрым методом, анализаторы редко бывают автоматизированными и не позволяют проводить одновременное определение нескольких элементов.

Для испарения раствора при атомно-абсорбционной спектрометрии было опробовано множество различных методов, однако наиболее распространенным в настоящее время является метод индуктивно-связанной плазмы (ИСП). Компоненты, частично диссоциирующие при пламенной атомизации, обычно полностью диссоциируют при более высоких температурах, достигаемых с помощью ИСП. Кроме того, важной особенностью метода ИСП является возможность одновременного анализа нескольких элементов. Испарение раствора в графитовой печи (ААС в графитовой печи или ААС с электротермической атомизацией) позволяет повысить пределы обнаружения примесей, по сравнению с ААС с пламенной атомизацией или ИСП, однако скорость выполнения такого анализа мала. Обычно он используется только тогда, когда ААС с пламенной атомизацией или ИСП не могут обеспечить требуемых пределов обнаружения. На рисунке 3.15 приведено сравнение пределов обнаружения ААС с пламенной атомизацией, ИСП-АЭС и АА в графитовой печи при анализе примесей [16].

### 3.3.2. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Атомная рентгенофлуоресцентная спектроскопия [17, 18], называемая также рентгенофлуоресцентной спектроскопией (РФЛА), представляет собой метод качественного или количественного определения элементного состава путем регистрации длин волн и интенсивности света, испускаемого при переходе электронов атома от внешнего к внутреннему энергетическому уровню. Энергия, связанная с этими переходами ( $\sim 0,6\text{--}60$  кэВ), значительно выше энергии, связанной с переходами между внешними энергетическими уровнями, фиксируемой в методе оптической атомной спектроскопии (порядка нескольких эВ). Спектр испускаемого рентгеновского излучения не зависит от способа возбуждения атома, в РФЛА используется пучок высокоэнергетического рентгеновского излучения.

Когда первичный пучок монохроматических рентгеновских лучей падает на образец, рентгеновские лучи могут поглощаться или рассеиваться. Когерентное рассеяние рентгеновских лучей от упорядоченного расположенных рассеивающих центров приводит к возникновению дифракции. Использование дифракции рентгеновских лучей для характеристики порошков описано в следующем разделе.

Поглощение образцом рентгеновских лучей может приводить к испусканию (выбиванию) электронов (т.е. *фотоэффекту*) или переходу электронов на более высокие энергетические уровни (рисунок 3.16а). Испущенные электроны, как будет показано ниже, составляют основу метода характеристики поверхности – *рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*.)

При переходе возбужденных атомов в основное состояние может происходить два процесса: испускание электронов (называемых *оже-электронами*) с более высоких энергетических уровней (рисунок 3.16б) или испускание кванта рентгеновского излучения при переходе электронов с внешних на внутренние уровни (рисунок 3.16в). Этот вторичный пучок рентгеновских лучей, испускаемый образцом в результате взаимодействия с первичным пучком, является основой РФЛА. Длина волны испускаемого излучения определяется структурой энергетических уровней атома и может использоваться для идентификации элементов исследуемого образца. Связь между длиной волны  $\lambda$  испускаемого рентгеновского излучения и атомным номером  $Z$  элемента была впервые установлена Мозли (1913 г.) и определяется выражением:

$$\frac{1}{\lambda} = A(Z - \alpha)^2, \quad (3.48)$$

где  $A$  – постоянная для каждой серии спектральных линий и  $\alpha \approx 1$ .

В методе РФЛА испускаемое образцом рентгеновское излучение дифрагирует на монокристалле-анализаторе (*метод дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны*) или регистрируется полупроводниковым детектором (*энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия*). В первом случае из всего рентгеновского спектра выделяется узкий диапазон длин волн, во втором анализируется весь спектр. Поскольку соотношение между длиной волны и атомным номером известно (3,48), выделение отдельных характеристических линий позволяет идентифицировать элемент. Концентрации элементов находятся по интенсивности спектральных линий (например, путем сравнения с интенсивностями линий стандартов).

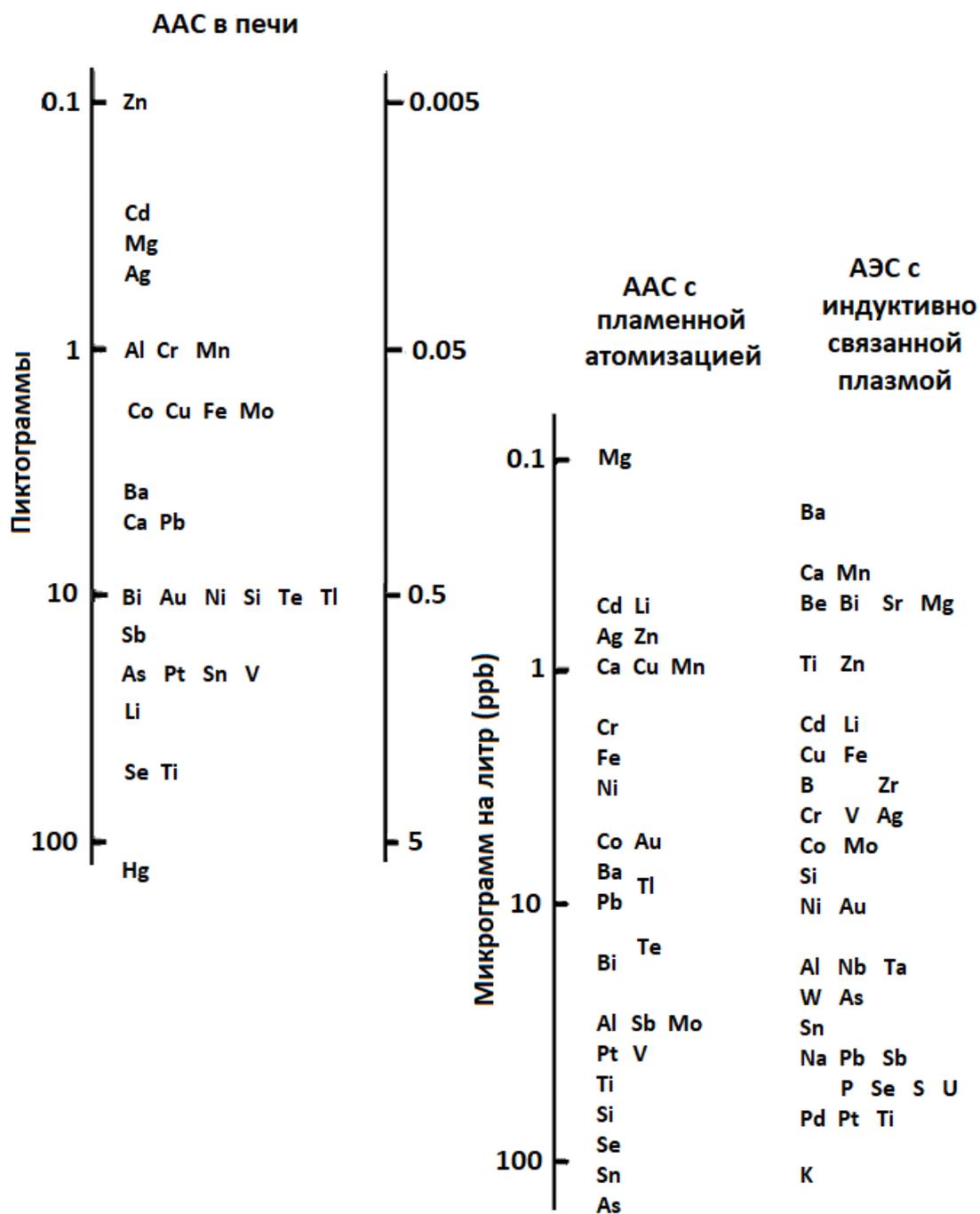


Рисунок 3.15. Сравнение пределов обнаружения при анализе примесей с помощью методов ААС с пламенной атомизацией, АЭС с индуктивно связанной плазмой и ААС в графитовой печи. Логарифмическая зависимость. Значения в миллиардных долях (ppb) приведены для образца объемом 20 мкл [16]

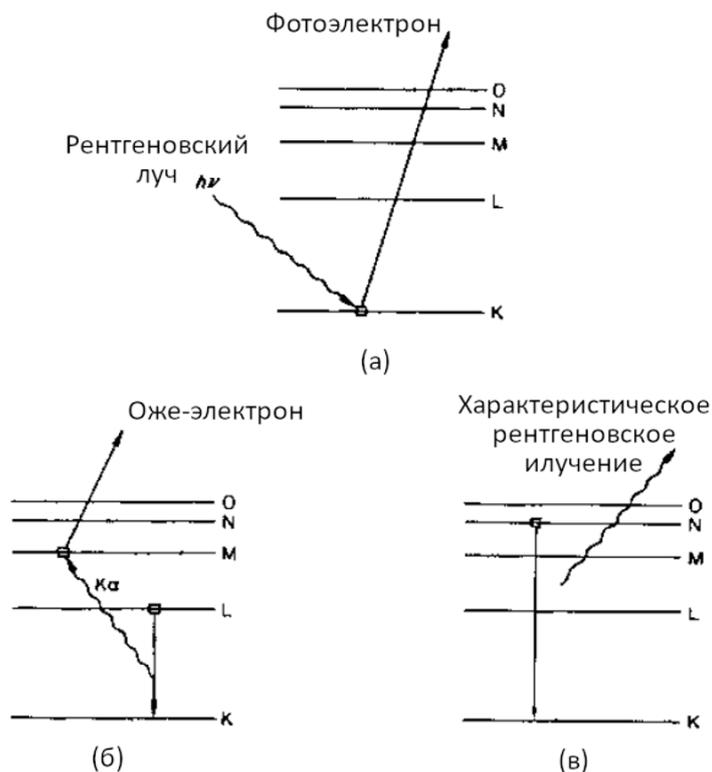


Рисунок 3.16. (а) взаимодействие рентгеновских лучей с твердым телом, вызывающее испускание фотоэлектрона, (б) снятие возбуждения атома путем испускания оже-электрона, (в) снятие возбуждения атома путем испускания характеристического рентгеновского излучения

### 3.4. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ

Когерентное рассеяние рентгеновских лучей на кристаллических материалах, как было показано ранее, вызывает дифракцию. С момента открытия в 1912 г. Максом фон Лауэ, дифракция рентгеновских лучей позволила получить значительный объем информации о структуре и химическом составе кристаллических материалов. Этот метод уникален тем, что он является единственным аналитическим методом, позволяющим получить качественную и количественную информацию о кристаллических *соединениях* (фазах), присутствующих в твердом теле. Например, этот метод позволяет определить процентное содержание ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, находящихся в смеси, тогда как другие аналитические методы могут дать только процентное содержание элементов Zn, Al и O, находящихся в этой смеси. Подробное описание методики анализа рентгеновской дифракции приведено в работах [6-8, 19].

Для появления дифракции рентгеновских лучей необходимо выполнение следующих требований: (1) расстояние между атомами в твердом теле должно быть сопоставимо с длиной волны рентгеновского излучения и (2) центры рассеяния должны быть распределены упорядоченным образом в пространстве. Условия дифракции рентгеновского излучения на кристаллах (рисунок 3.17) установлены Брэггом в 1912 году. Условие конструктивной интерференции, приводящей к интенсивным дифракционным максимумам, известно как закон Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{3.49}$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $\theta$  – угол падения (или отражения),  $n$  – целое число (иногда называемое порядком дифракции),  $\lambda$  – длина волны рентгеновских лучей (равная 0,15406 нм для излучения CuK<sub>α</sub>).

В случае, когда угол отражения не соответствует условиям уравнения (3.49), возникает деструктивная интерференция.

В последние годы компьютерные технологии значительно сократили объем работ, необходимых для анализа структуры и состава материалов, и большая часть анализа данных теперь выполняется с помощью специализированного программного обеспечения. Структурный анализ включает измерение параметров кристаллической решетки кристалла (размеры элементарной ячейки) и структурной модели кристалла (кристаллической структуры). Использование монокристаллов является предпочтительным для структурного анализа, в случаях, когда это возможно, но также может быть использована и порошковая дифракция, при которой образец состоит из большого количества случайно ориентированных мелких частиц (поликристаллов). Для определения элементарной ячейки требуется найти набор параметров элементарной ячейки, которые показывают все наблюдаемые отражения. Измерения параметров решетки важны при анализе легированных материалов и твердых растворов там, где требуется определить влияние легирующих элементов на параметры решетки основного материала (например,  $ZrO_2$ , стабилизированный оксидом иттрия).

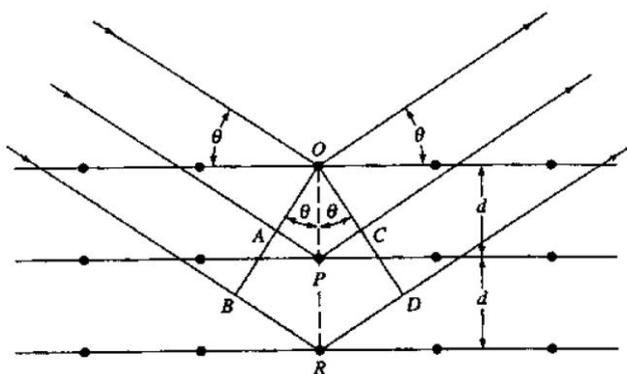


Рисунок 3.17. Дифракция рентгеновских лучей на кристалле

Фазовый анализ основан на том факте, что взаимное расположение дифракционных пиков уникально для каждого кристаллического материала. Таким образом, при совпадении дифракционных пиков неизвестного материала и эталонного образца, можно говорить о их идентичности. Международный центр дифракционных данных (The International Center for Diffraction Data, ICDD-JCPDS) публикует базу данных, содержащую порошковые дифрактограммы нескольких тысяч материалов. Обычно идентификация неизвестного материала выполняется путем поиска подходящего шаблона в базе данных ICDD-JSPDS.

Для механической смеси порошковая дифрактограмма представляет собой сумму дифракционных максимумов отдельных материалов. Таким образом, дифрактограмма может использоваться для идентификации кристаллических фаз в смеси. Концентрации кристаллических фаз можно определить методами, основанными на сравнении интенсивностей дифракционных пиков со стандартами [6-8]. Если кристаллические структуры фаз, содержащихся в смеси известны, то концентрацию каждой фазы можно определить с помощью метода Ритвельда [20, 21]. В методе Ритвельда вычисляется теоретическая дифрактограмма, и разница между теоретическими и наблюдаемыми дифракционными максимумами сводится к минимуму. Для того, чтобы получить точные и надежные результаты количественного анализа, следует проявлять аккуратность при подготовке образцов. Необходимо минимизировать влияние таких факторов, как преимущественная ориентация, текстурирование и уширение дифракционных пиков.

Предел обнаружения метода рентгеновской дифракции, как указано в таблице 3.7, составляет 0,1–1 мас. %, поэтому кристаллические фазы, присутствующие в концентрациях ниже этого предела, этим методом не обнаруживаются. Более того, аморфные фазы не измеряются напрямую, но их присутствие может быть определено количественно путем сравнения образца со стандартом, не содержащем аморфной фазы [22].

### 3.5. ХАРАКТЕРИСТИКА ПОВЕРХНОСТИ

Когда размер частиц порошка становится менее 1 мкм, суммарная площадь поверхности частиц и объемная доля ионов, находящихся на их поверхности, существенно увеличивается. По этой причине при использовании мелкодисперсных порошков важную роль играют характеристики их поверхности. Площадь поверхности и ее химический состав являются характеристиками, оказывающими наиболее сильное влияние на технологический процесс получения керамик. Другая характеристика – структура поверхности, не оказывающая влияния на процесс получения керамик, может оказывать влияние на кинетику поверхностных явлений, таких как испарение, коррозия и гетерогенный катализ.

На протяжении десятилетий значительное внимание уделялось величине площади поверхности порошка и ее роли в технологическом процессе получения керамик, однако в последние годы появилось осознание важности химии поверхности частиц. Как было показано в Главе 1, получение более однородных порошковых прессовок из жидких суспензий мелкодисперсных порошков дает существенные преимущества при производстве керамик. В этом случае микроструктура прессовки контролируется однородностью суспензии и взаимодействием частиц порошка в жидкой среде, что в свою очередь, контролируется химией поверхности частиц.

Химический состав поверхности частиц порошка также может оказывать непосредственное влияние на кинетику уплотнения и эволюцию микроструктуры в процессе спекания, независимо от его метода. В процессе спекания поверхности частиц порошка становятся границами раздела фаз и границами раздела зерен, выступающими в роли источников и стоков диффузионного массопереноса. Таким образом, кинетика уплотнения и роста зерен контролируется структурой и составом поверхностей раздела фаз и границ зерен. Например, примеси на поверхности частиц порошка приводят к изменению химического состава границ зерен и изменению микроструктуры полученного изделия. Для многих керамик контроль структуры и химического состава границ зерен посредством изменения химического состава поверхности порошка является одним из наиболее важных факторов при производстве. Классическим примером такой керамики является  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

В связи с возрастающим значением свойств поверхности в современных технологических процессах для их аттестации было разработано большое количество методов. Далее будут рассмотрены только те методы, которые оказались наиболее широко применимы для керамических порошков. Информация о более специализированных методах исследования может быть найдена в работах [23–25].

Как правило, методы определения характеристик поверхности основаны на взаимодействии с исследуемым образцом элементарных частиц (например, атомов, ионов, нейтронов и электронов) или излучения (например, рентгеновского и ультрафиолетового). При таком взаимодействии возникают различные виды излучения, которые могут быть использованы при анализе образца. На рисунке 3.18 приведено схематическое изображение основных видов излучений, возникающих при взаимодействии пучка электронов с твердым телом.



Рисунок 3.18. Излучение, возникающее при взаимодействии пучка электронов с твердым телом

В зависимости от толщины твердого тела и энергии электронного пучка определенная часть электронов будет рассеиваться в прямом направлении, другая часть будет поглощена, а оставшаяся часть будет рассеиваться в обратном направлении.

Прямо рассеянные электроны – это электроны, претерпевшие упругое рассеяние (т.е. взаимодействие с атомами образца, приведшее к изменению направления их движения практически без потери энергии), и электроны, претерпевшие неупругое рассеяние (т.е. взаимодействие, приведшее к изменению направления и уменьшению энергии). Упруго рассеянных электронов намного больше, чем неупруго рассеянных. Они используются в просвечивающей электронной микроскопии для создания дифракционных эффектов при определении структуры образца.

Обратно рассеянные электроны – это электроны, обладающие высокой энергией и рассеянные в обратном направлении. Большинство из них также подвергается упругим столкновениям с атомами образца.

Падающий электронный пучок может также вызвать появление вторичных эффектов в образце. Один из этих эффектов заключается в том, что падающие электроны могут выбивать электроны, находящиеся в электронной оболочке атомов исследуемого образца. Если выбитые электроны находятся вблизи поверхности образца (в пределах 20 нм), у них может быть достаточно энергии для того, чтобы покинуть образец и стать так называемыми вторичными электронами. Эти вторичные электроны используются в сканирующей электронной микроскопии для создания изображения. Вторичный эффект второго типа возникает тогда, когда электрон возбужденного атома претерпевает переход с более высокого энергетического уровня для заполнения свободного места на более низком энергетическом уровне. Как было показано ранее (рисунок 3.16), при таком переходе может генерироваться излучение в рентгеновском или оптическом диапазоне. Испускаемое излучение может использоваться для получения информации о химическом составе образца. Кроме того, часть рентгеновских лучей может поглощаться электронами, находящимися на внешних энергетических уровнях атомов. Если такие электроны находятся очень близко к поверхности образца, они могут его покинуть. Эти электроны, называемые оже-электронами, могут дать информацию о химическом составе приповерхностной области.

Глубина, на которую падающий пучок электронов проникает в образец, зависит от энергии пучка и материала образца. Для электронов с энергиями 1 МэВ глубина проникновения составляет  $\sim 1$  мкм. Однако для энергий 20–1000 эВ глубина проникновения составляет всего  $\sim 1$  нм. Таким образом, падающий электронный пучок с энергией ниже 1 кэВ может использоваться для зондирования поверхностных слоев толщиной от одного до двух монослоев.

Для создания дифракционных эффектов и выбивания электронов из исследуемого образца в качестве падающего пучка может быть использован пучок ионов и пучок рентгеновского излучения.

### 3.5.1. Структура поверхности

Поверхность частицы не является гладкой и однородной в микроскопическом или субмикроскопическом масштабах. На поверхности присутствуют различные неровности. Большинство керамических частиц, как было показано в Главе 2, являются агломератами более мелких первичных частиц. На поверхности будут присутствовать такие неоднородности, как пористость и границы между первичными частицами, а поверхность частиц неоксидных материалов будет покрывать тонкая оксидная пленка. Поверхность даже монокристаллических частиц может быть довольно сложной. На рисунке 3.19 показана модель структуры поверхности твердых тел в атомарном масштабе, построенная на основе информации, полученной с помощью нескольких методов [26].

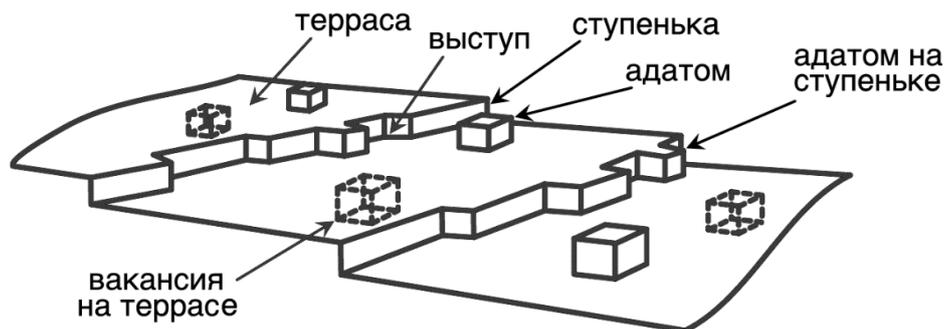


Рисунок 3.19. Модель поверхности твердого тела, показывающая различные неоднородности [26]

Поверхность имеет несколько атомарных неровностей, которые можно различить по количеству ближайших соседей (координационное число). Атомы, расположенные на террасах, окружены наибольшим числом ближайших соседей. Атомы, расположенные на торце террасы (на ступеньке), имеют меньшее число соседей, а атомы, расположенные в выступах на торце террасы – еще меньше. Атомы, расположенные в выступах, ступеньках и террасах имеют большие равновесные концентрации на любой реальной поверхности. На шероховатой поверхности 10–20% атомов расположены на ступеньках, а 5% – на выступах. Ступеньки и выступы также называются *линейными дефектами*. Вакансии атомов, расположенные внутри поверхности террасы и адатомы (адсорбированные атомы), называемые *точечными дефектами*, также присутствуют на большинстве поверхностей. Несмотря на то, что концентрации точечных дефектов невелики ( $< 1\%$  монослоя даже при температурах, близких к температуре плавления), они являются важными участниками процесса переноса атомов вдоль поверхности.

К наиболее широко применяемым методам характеристики структуры поверхности твердых тел относятся электронная дифракция и сканирующая зондовая микроскопия. Применение наиболее известных методов (таких как дифракция медленных электронов

(ДМЭ)<sup>30</sup>, сканирующая туннельная микроскопия (СТМ)<sup>31</sup> и атомно-силовая микроскопия (АСМ)<sup>32</sup> для характеристики поверхности частиц порошка существенно затруднено. Это связано с тем, что указанные методы применяются для анализа достаточно протяженных связных поверхностей относительно большой площади. Поверхности частиц порошка не удовлетворяют этим требованиям.

Более подробная информация про метод ДМЭ может быть найдена в работах [25, 27], про метод СТМ в [28, 29] и метод АСМ в [29, 30].

Современные сканирующие электронные микроскопы обеспечивают очень простой метод наблюдения структуры порошка с разрешением  $\sim 2$  нм. Более мелкие детали структуры можно наблюдать с помощью ПЭМ. На рисунке 3.20а представлена ПЭМ-микрофотография высокого разрешения порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с аморфным слоем (толщиной 3–5 нм) на поверхности [31]. Этот поверхностный слой, состоящий из оксинитрида кремния, оказывает значительное влияние на спекание и высокотемпературные механические свойства  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Микрофотография другого порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , наблюдаемого в высоковольтном ПЭМ (1,5 МэВ), показывает, что частицы связаны сильным аморфным мостиком, предположительно оксинитридом кремния (рисунок 3.20б). Такие твердые агломераты, как было показано ранее, могут оказывать негативное влияние на процесс уплотнения порошка.

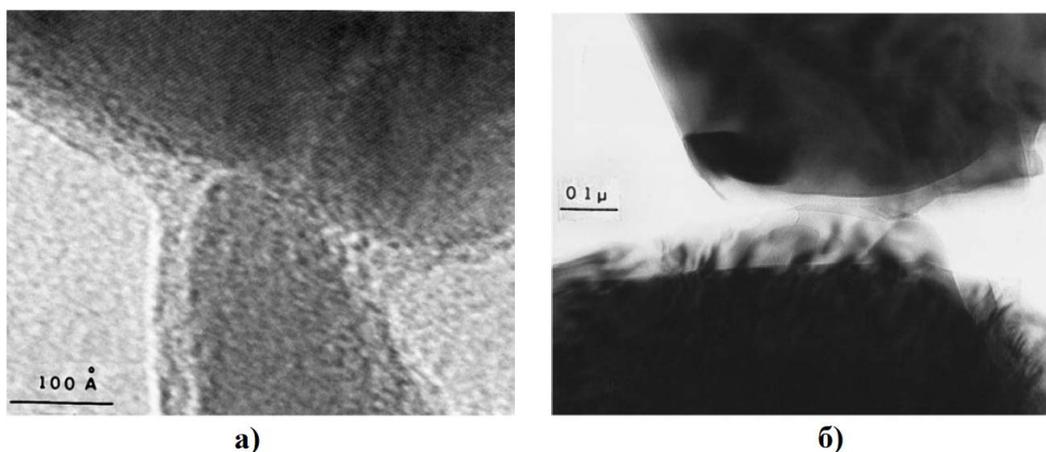


Рисунок 3.20. Структура поверхности порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученная с помощью (а) ПЭМ высокого разрешения и (б) высоковольтного ПЭМ

### 3.5.2. Химия поверхности

Эмиссия электронов, ионов и фотонов из приповерхностных слоев может использоваться для получения качественной или количественной информации о химическом составе поверхности. Наиболее широко применяемыми методами для характеристики химического состава поверхности керамических порошков являются электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)<sup>33</sup>, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)<sup>34</sup>, которую также называют электронной спектроскопией для химического

<sup>30</sup> В иностранной литературе используется термин low energy electron diffraction (LEED) (прим.ред.)

<sup>31</sup> В иностранной литературе используется термин scanning tunneling microscopy (STM) (прим.ред.)

<sup>32</sup> В иностранной литературе используется термин atomic force microscopy (AFM) (прим.ред.)

<sup>33</sup> В иностранной литературе используется термин Auger electron spectroscopy (AES) (прим.ред.)

<sup>34</sup> В иностранной литературе используется термин x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (прим.ред.)

анализа (ЭСХА)<sup>35</sup>, и масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)<sup>36</sup>. В таблице 3.8 приведены основные измеряемые параметры для этих трех методов.

Таблица 3.8

**Методы химического анализа поверхности  
керамических порошков [23]**

Измеряемый параметр	Электронная Оже-спектроскопия (ЭОС)	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС / ЭСХА)	Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ)
Падающий пучок	Электроны (1 – 20 кэВ)	Рентгеновское излучение (1254 эВ и 1487 эВ)	Ионы (He <sup>+</sup> , Ne <sup>+</sup> , Ar <sup>+</sup> ) (100 эВ – 30 кэВ)
Испускаемая частица/излучение	Оже-электроны (20 – 2000 эВ)	Фотоэлектроны (20 – 2000 эВ)	Распыленные ионы (~ 10 эВ)
Диапазон элементов	> Li (Z = 3)	> Li (Z = 3)	> H (Z = 1)
Предел обнаружения	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup> – 10 <sup>-9</sup>
Глубина пробы	2 нм	2 нм	1 нм
Поперечное разрешение	> 20 нм	> 150 мкм	50 нм – 10 нм

Все методы анализа поверхности (за исключением метода резерфордского обратного рассеяния) требуют использования сверхвысокого вакуума. По этой причине условия проведения анализа не соответствуют условиям технологических процессов производства керамики, при которых порошок подвергается довольно продолжительному воздействию окружающей атмосферы. Описанные выше методы чувствительны к составу поверхности, однако они также могут быть использованы для получения информации с гораздо более глубоких слоев. Обычно это достигается путем последовательного (или одновременного) удаления поверхностных слоев ионно-лучевым распылением и анализом. Такой способ анализа, при котором состав образца может быть определен слой за слоем, называется *профилированием по глубине*. Вероятно, это один из наиболее важных способов анализа поверхности, потому что состав поверхности обычно отличается от состава основного материала. Поэтому способность выполнять профилирование по глубине часто является мерой эффективности метода анализа химического состава.

### 3.5.2.1. Оже-спектроскопия

Оже-спектроскопия основана на двухэтапном процессе (схематически показанном на рисунке 3.21а). Когда электрон испускается с внутреннего энергетического уровня атома в результате его столкновения с падающим пучком электронов, образовавшееся свободное место заполняется другим электроном с внешнего энергетического уровня. Энергия, высвобождаемая при таком переходе, может передаваться в виде рентгеновского фотона (характеристическое рентгеновское излучение, используемое в электронных микроскопических методах для анализа состава) или передаваться другому электрону на

<sup>35</sup> В иностранной литературе используется термин electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) (прим.ред.)

<sup>36</sup> В иностранной литературе используется термин secondary ion mass spectrometry (SIMS) (прим.ред.)

внешнем энергетическом уровне. Такой электрон вылетает из атома с кинетической энергией  $E_K$ , определяемой следующим уравнением:

$$E_K = E_1 - E_2 - E_3^*, \quad (3.50)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  – энергии связи атома в однократно ионизированном состоянии, а  $E_3^*$  – энергия связи атома в дважды ионизированном состоянии.

Выброшенный электрон (называемый *Оже-электроном*) движется через твердое тело и вскоре теряет свою энергию из-за неупругого столкновения со связанными электронами. Однако, если Оже-электрон испускается достаточно близко к поверхности образца, он может вылететь с нее и быть обнаружен электронным спектрометром. Число электронов (или производную от скорости счета) обычно представляют как функцию кинетической энергии электрона. Поскольку каждый тип атомов имеет свои собственные характеристические уровни энергии электронов, пики в наблюдаемом Оже-спектре можно использовать для определения элементного состава путем их сравнения со стандартными Оже-спектрами химических элементов.

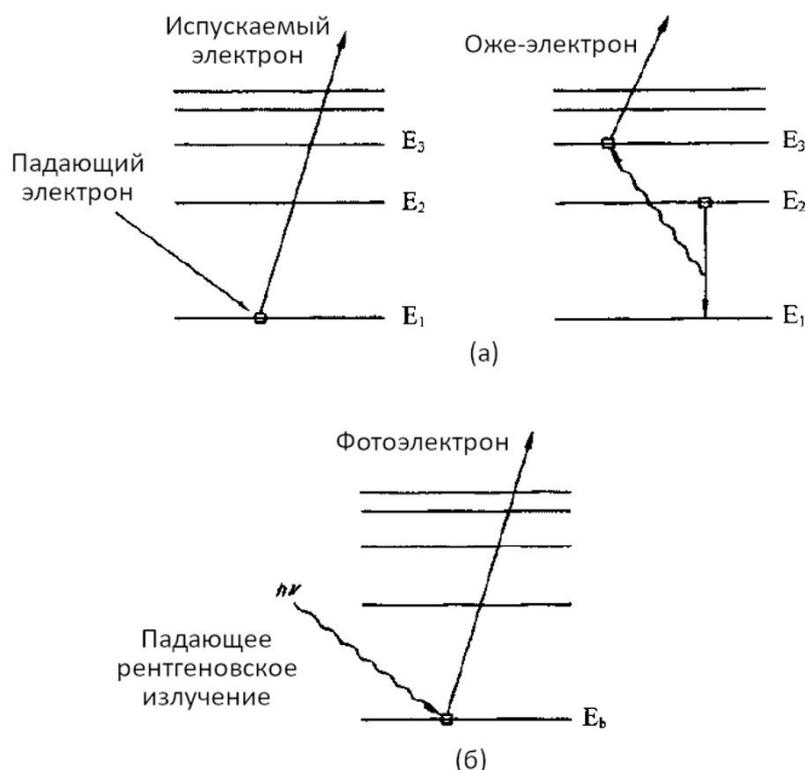


Рисунок 3.21. Схематическое изображение эмиссии электронов в (а) электронной Оже-спектроскопии и (б) рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

Метод ЭОС является довольно быстрым и обеспечивает высокую воспроизводимость результатов. При использовании калибровочных стандартов проводить количественный элементный анализ можно с точностью  $\pm 10\%$ . Несмотря на то, что метод ЭОС в принципе может предоставить информацию о количественном химическом составе образца, он в основном используется только для элементного анализа. Поверхность керамических порошков, которые в основном являются непроводящими, может электростатически заряжаться, что приводит к большим сдвигам в энергиях Оже-электронов, и затрудняет достоверный анализ спектров.

### 3.5.2.2. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

В рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) образец подвергается воздействию низкоэнергетического рентгеновского излучения, которое приводит к испусканию электронов с низких энергетических уровней за счет фотоэлектрического эффекта (рисунок 3.21б). Кинетическая энергия испускаемых фотоэлектронов  $E_K$  определяется следующим выражением:

$$E_K = h\nu - E_b - W, \quad (3.51)$$

где  $h\nu$  – частота падающего рентгеновского фотона,  $E_b$  – энергия связи фотоэлектрона,  $W$  – работа выхода спектрометра, коэффициент, учитывающий электростатические характеристики среды, в которой электрон создается и измеряется.

Энергия связи может быть определена по формуле (3.51), путём измерения  $E_K$  в спектрометре с известной  $W$ . Получаемые данные обычно отображаются в виде зависимости числа эмитированных электронов от энергии связи. Энергия связи электрона является характеристической для атома и энергетического уровня, с которого электрон был испущен. В дополнение к валентным электронам, участвующим в химической связи, каждый атом (кроме водорода) имеет остовные электроны, которые не участвуют в образовании связи. В методе РФЭС интерес обычно представляют остовные электроны.

Метод РФЭС является довольно универсальным, поскольку может быть использован для качественного или количественного анализа элементного состава поверхности, а также для определения степени химического связывания (или степени окисления) поверхностных атомов.

При выполнении качественного анализа основой для определения элементного состава поверхности является спектр с низким разрешением и широким сканированием (часто называемый обзорным сканированием), охватывающий широкий диапазон энергий (обычно значения энергии связи лежат в диапазоне от 0 до 1250 эВ). Каждый элемент периодической таблицы имеет один или несколько уровней энергии, приводящих к появлению пиков в этом диапазоне. Для определения присутствующих элементов положение каждого пика в спектре сравнивается со стандартными спектрами. Обзорное сканирование порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученного методом газофазной реакции между  $\text{SiCl}_4$  и  $\text{NH}_3$ , показано на рисунке 3.22. В ходе сканирования выявлено наличие остаточного хлора и фтора, а также кислорода из оксидного слоя.

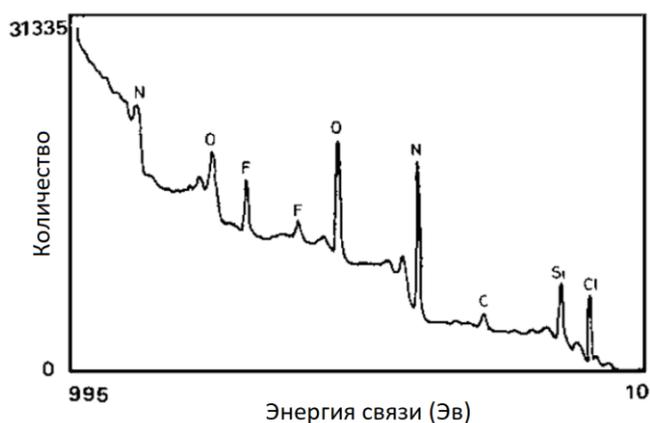


Рисунок 3.22. Обзорное сканирование химического состава поверхности порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

При выполнении количественного анализа выбирается основной пик для каждого элемента и измеряется его интенсивность (площадь пика после удаления фона). Дробная атомная концентрация элемента  $A$  определяется следующим выражением:

$$C_A = \frac{I_A/S_A}{\sum_i I_i/S_i}, \quad (3.52)$$

где  $I_i$  – измеренная интенсивность пика  $i$ -го элемента  $i$ , а  $S_i$  – коэффициент атомной чувствительности для этого пика.

Коэффициенты атомной чувствительности, которые можно вычислить теоретически или получить эмпирически, обычно приводятся в справочных руководствах, поставляемых производителями приборов для РФЭС. Точность количественного анализа (менее  $\pm 10\%$ ) сопоставима с точностью электронной Оже-спектроскопии.

Информация о химических связях и степени окисления атомов, расположенных на поверхности исследуемого образца, может быть определена по сдвигу пиков в спектре РФЭС. Когда один из пиков обзорного сканирования исследуется при более высоком разрешении, оказывается, что энергия связи в точке максимума зависит от химического окружения атома, к которому относится пик. Вариации числа валентных электронов и типов связей, которые они образуют, влияют на энергию связи остовных электронов, вызывая сдвиг в измеренной энергии электронов, составляющий несколько эВ. На рисунке 3.23 приведен сдвиг пика  $2p$  в Si и SiO<sub>2</sub>. На практике при определении химической связи измеренное положение пика сравнивается с контрольными значениями для соответствующего пика в различных соединениях.

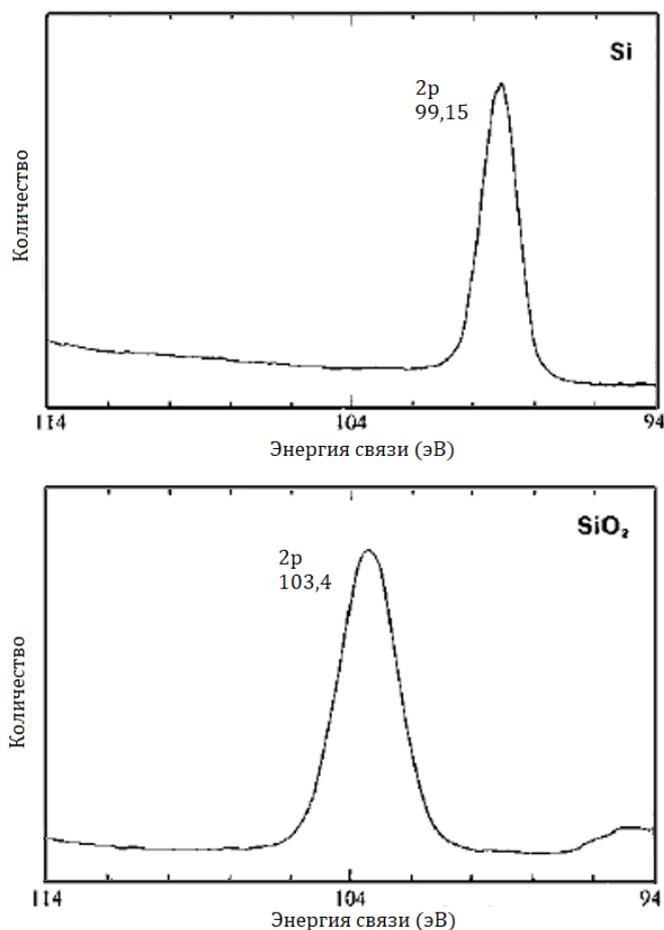


Рисунок 3.23. Положения пиков  $2p$ -орбитали кремния в чистом Si и SiO<sub>2</sub>, показывающие сдвиг пика, вызванный образованием SiO<sub>2</sub>

В отличие от электронной Оже-спектроскопии, в которой электронный пучок может нанести повреждение образцу (особенно актуально для непроводящих образцов), в методе РФЭС повреждения образца минимальны. Кроме того, электростатический заряд, характерный для порошков непроводящих керамик, не является серьезной проблемой. Методы ЭОС и РФЭС дают схожую информацию о элементном составе, и, как правило, не конкурируют, а дополняют друг друга. Нередко можно найти приборы, объединяющие оба метода, как это показано на рисунке 3.24.

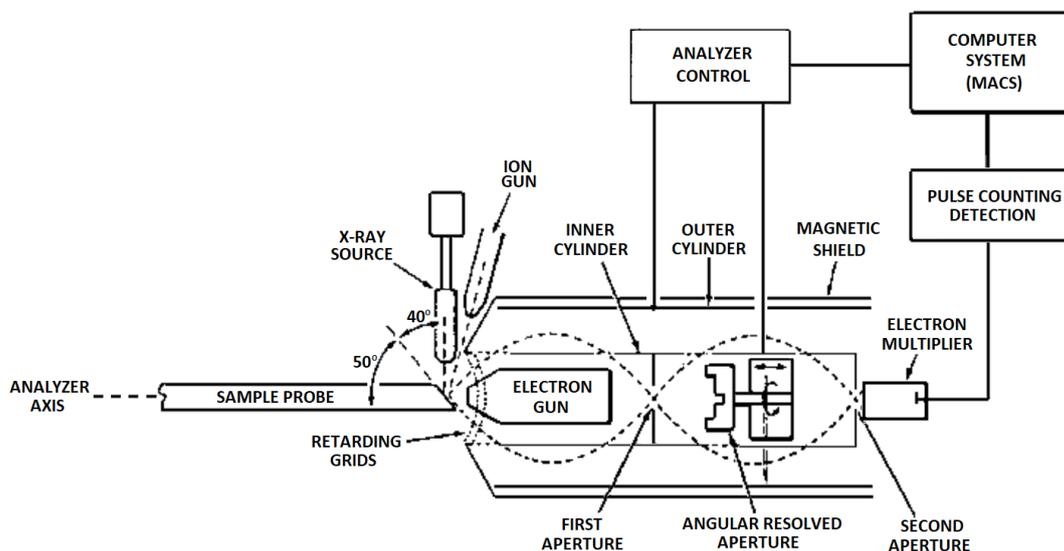


Рисунок 3.24. Схематическое изображение комбинированного прибора, объединяющего ЭОС и РФЭС (производитель Courtesy Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie, MN)

### 3.5.2.3. Масс-спектрометрия вторичных ионов

Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) включает в себя бомбардировку поверхности первичным пучком ионов ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Ne}^+$  или  $\text{Ar}^+$  в диапазоне энергий от нескольких сотен эВ до нескольких кэВ), что приводит к испусканию вторичных ионов, ионизированных кластеров, атомов и атомных кластеров. Испущенные ионы (и ионизированные кластеры) анализируются непосредственно масс-спектрометром. Поскольку вторичные ионы испускаются с поверхности образца, то информация о химическом составе, полученная этим методом, также относится к поверхности. Кроме того, при анализе испускаемых ионных кластеров могут быть получены некоторые данные о химической связи атомов.

В методе МСВИ реализуется два различных аналитических режима. В статической МСВИ используется ионный пучок низкой плотности, так что анализ ограничен только самыми внешними слоями образца. В динамической МСВИ ионный пучок высокой плотности используется для последовательной эрозии атомных слоев при относительно высокой скорости. Несмотря на то, что предел обнаружения метода достигает  $10^{-9}$ , аналитические условия в динамической МСВИ не подходят для анализа поверхности. Далее сконцентрируем внимание на статической МСВИ.

Ионно-лучевое распыление является основным процессом в МСВИ, но, как было отмечено ранее, оно также важно при профилировании по глубине – технологии, широко используемой в ЭОС, РФЭС, МСВИ и многих других методах для изучения состава приповерхностных слоев с достаточно высоким разрешением по глубине. При ударе иона о поверхность образца, часть его энергии рассеивается. В простейшем случае, когда ион отражается от поверхности, энергии, переданной атому поверхности, достаточно для того, чтобы вызвать в ней существенные локальные повреждения. Однако, когда падающий ион рассеивается внутри твердого тела, результатом является *каскад*

столкновений, приводящий к эмиссии распыленных частиц (ионов, ионизированных кластеров, атомов и атомных кластеров) из одного или двух верхних атомных слоев поверхности (рисунок 3.25). Анализ распыленных частиц в МСВИ является разрушающим методом исследования состава поверхности.

МСВИ обладает такими преимуществами, как высокое пространственное разрешение, высокая чувствительность для качественного элементного анализа и возможность получения подробного анализа химического состава поверхности. Количественный анализ может быть выполнен только при определенных жестких условиях. На рисунке 3.26 изображены масс-спектры положительных и отрицательных вторичных ионов порошковой заготовки из  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , показанной ранее на рисунке 3.22. Кроме кислорода из имеющегося оксидного слоя, поверхность загрязнена гидроксильными группами, а также небольшими количествами Cl, F, Na. Также обнаруживается присутствие Li и K.

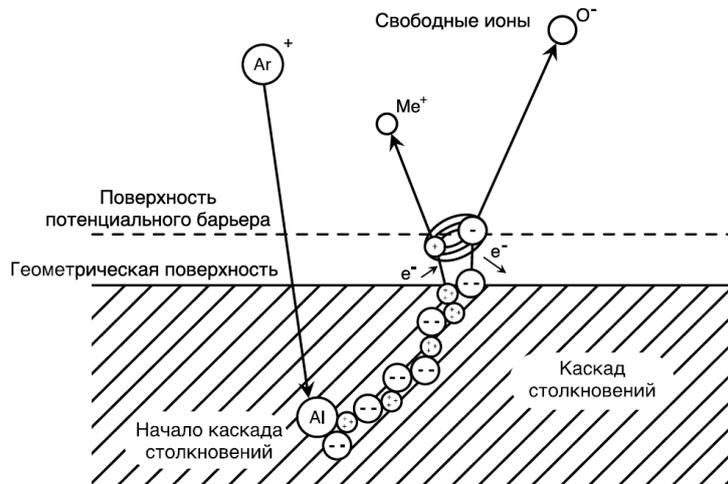


Рисунок 3.25. Модель эмиссии вторичных ионов при ионно-лучевом распылении [23]

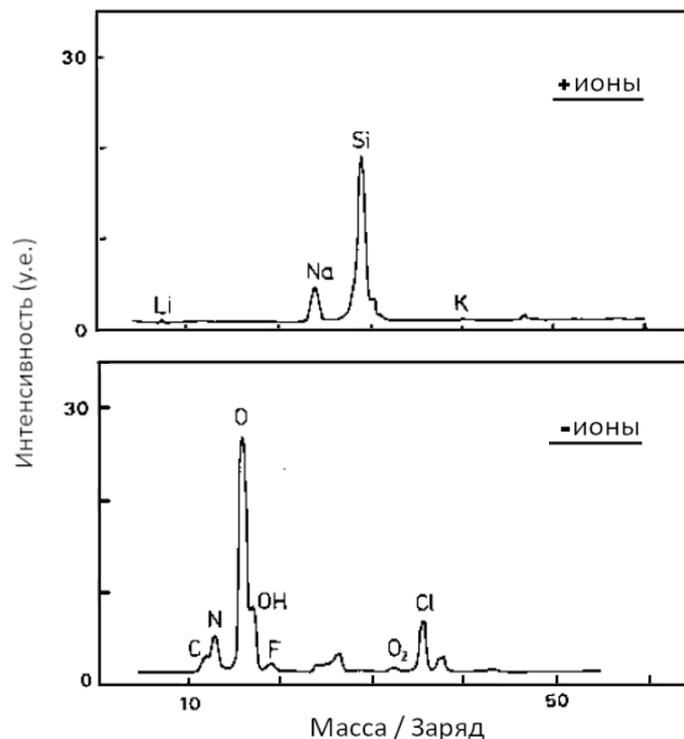


Рисунок 3.26. Масс-спектры положительных и отрицательных вторичных ионов порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , приведенного также на рисунке 3.22

### 3.6. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены различные методы, широко применяющиеся для определения характеристик керамических порошков. Кроме технологии производства керамик, порошки также используются в технологиях порошковой металлургии, катализе и борьбе с загрязняющими выбросами, так что описанные выше методы имеют широкое применение. Некоторые из методов (например, адсорбция газа и ртутная порометрия) важны для определения характеристик пористых заготовок, в то время как другие (например, методы фазового анализа, химического состава и анализа поверхности) важны для плотных заготовок. Использование описанных методов будет приведено при рассмотрении кинетики уплотнения порошка и анализе микроструктуры образцов, полученных спеканием. Наконец, как было показано ранее, правильная характеристика исходных порошков важна для понимания их поведения во время последующей обработки.

#### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3

3.1. Задано следующее распределение частиц порошка по размерам:

Средний размер (мкм):	4	6	9	12	18	25
Количество частиц:	10	16	20	25	15	7

Рассчитайте средние арифметическое, геометрическое и гармоническое значения.

3.2. Опишите какие методы вы бы использовали для измерения размеров частиц следующих порошков:

- Частицы порошка менее 50 мкм;
- Порошок с размером частиц менее 20 нм;
- Субмикронный порошок;
- Порошок с размером частиц в диапазоне 20–85 мкм, который необходимо анализировать только в сухом виде;
- Порошок с частицами менее 50 мкм, для которого площадь поверхности является важным свойством.

3.3. а. Постройте график зависимости коэффициента формы цилиндра от величины отношения его длины к диаметру;

б. Вычислите коэффициент формы тетраэдра, октаэдра и додекаэдра;

в. Агломерат состоит из  $n$  сферических частиц одинакового размера, находящихся в точечном контакте. Вычислите и постройте коэффициент формы как функцию от  $n$  для  $n$ , лежащего в диапазоне 2–100.

3.4. В эксперименте по адсорбции азота при температуре кипения жидкого  $N_2$  измеренный объем  $V$  газа, адсорбированного при давлении  $p$ , составил:

$p$ (мм рт. ст.)	80	100	125	140	200
$V$ (см <sup>3</sup> /г):	0,420	0,439	0,464	0,476	0,534

Определите площадь поверхности порошка.

3.5. В ходе эксперимента по жидкостной пикнометрии, проведенного при 20 °С, были получены следующие данные: масса пикнометра = 35,827 г; масса пикнометра и порошка = 46,402 г; масса пикнометра и воды = 81,364 г; масса пикнометра, порошка и воды = 89,894 г. Определите количество закрытой пористости в порошке, если теоретическая плотность твердого вещества составляет 5,605 г/см<sup>3</sup>.

- 3.6. Опишите, как бы вы могли измерить следующие параметры:
- а. Предел растворимости Са в  $ZrO_2$  в твердом состоянии;
  - б. Влияние концентрации Са на теоретическую плотность  $ZrO_2$ , легированного кальцием;
  - в. Атомное соотношение Ва/Ті в порошке  $BaTiO_3$ ;
  - г. Наличие кубической или тетрагональной фазы в порошке  $BaTiO_3$ ;
  - д. Концентрацию примесей  $SiO_2$  в порошке  $BaTiO_3$ ;
  - е. Концентрации  $\alpha$  и  $\beta$  фаз в порошке  $Si_3N_4$ ;
  - ж. Температуру, при которой порошки  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  реагируют с образованием  $ZnAl_2O_4$ ;
- з. Количество  $ZnAl_2O_4$ , образовавшееся в результате реакции между порошками  $ZnO$  и  $Al_2O_3$ .

3.7. Можно ли ожидать, что в рентгеновском фотоэлектронном спектре пик С  $1s$  будет характеризоваться более высокой или более низкой энергией связи по сравнению с таковой для пика О  $1s$ ? Будет ли возникать пик F  $1s$  при более высокой или более низкой энергии связи по сравнению с пиком О  $1s$ ? Поясните свой ответ.

3.8. Химический состав оксидного слоя на частицах  $Si_3N_4$  варьируется в зависимости от толщины слоя. Как бы вы это подтвердили? Какие методы вы бы использовали для измерения состава в зависимости от толщины оксидного слоя?

### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 3

1. Wachtman, J. B. *Characterization of Materials*; Butterworth-Heinemann: Boston, 1991.
2. Onoda, G. Y., Jr.; Hench, L. L. *Ceramic Processing Before Firing*; Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 35–37.
3. Allen, T. *Particle Size Measurement*; 4th ed.; Chapman and Hall: London, 1990.
4. Beddow, J. K. *Particulate Science and Technology*; Chemical Publishing Co.: New York, 1980.
5. Evans, J. W.; De Jonghe, L. C. *The Production of Inorganic Materials*; Macmillan: 1991, p. 131.
6. Cullity, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*; 2nd ed.; Addison-Wesley: 1978.
7. Klug, H. P.; Alexander, L. F. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*; Wiley: New York, 1974.
8. Jenkins, R.; Snyder, R. L. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*; Wiley: New York, 1996.
9. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*; 2<sup>nd</sup> ed.; Academic Press: New York, 1982.
10. Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. S.; Teller, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1940, Vol. 62, 1723.
11. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. *Am. Chem. Soc.* 1938, Vol. 60, 309.
12. Brunauer, S. *The Adsorption of Gases and Vapours*; Oxford University Press: Oxford, 1945.
13. Langmuir, I. J. *Am. Chem. Soc.* 1916, Vol. 38, 2221.
14. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis*; 5<sup>th</sup> ed.; Harcourt Brace: Philadelphia, PA, 1998.
15. Winefordner, J.D.; Epstein, M.S. *Physical Methods of Chemistry: Vol. IIIA, Determination of Chemical Composition and Molecular Structure*; Wiley: New York, 1987, pp. 193–327.
16. Slavin, W. *Anal. Chem.* 1986, Vol. 58, 589A.

17. Jenkins, R. X-ray Fluorescence Spectrometry; 2nd ed.; Wiley: New York, 1999.
18. Jenkins, R.; Gould, R. W.; Gedcke, D. Quantitative X-ray Spectrometry; 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1995.
19. Stout, G. H.; Jensen, L. H. X-Ray Structure Determination; Wiley: New York, 1989.
20. Rietveld, H. M. J. Appl. Cryst. 1969, Vol. 2, 65–71.
21. The Rietveld Method; Young, R. A. ed.; Oxford University Press: New York, 1993.
22. Von Dreele, R. B.; Kline, J. P. Advances in X-ray Analysis: Vol. 38; Plenum Press: New York, 1995, pp. 59–69.
23. Walls, J. M. Methods of Surface Analysis; Cambridge University Press: Cambridge, 1989.
24. Hudson, J. B. Surface Science: An Introduction; Butterworth-Heinemann: Boston, 1992.
25. Woodruff, D. P.; Delchar, T. A. Modern Techniques of Surface Analysis; 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1994.
26. Somorjai, G. A.; Salmeron, M. Ceramic Microstructures '76; Fulrath, R. M., Pask, J. A. eds.; Westview Press: Boulder, CO, 1977, pp. 101–128.
27. van Hove, M. A. Proc. R. Soc. Lond.A. 1993, Vol. 442, 61.
28. van de Leemput, L. E. C.; van Kempen, H. Rep. Prog. Phys. 1992, Vol. 55, 165.
29. Hansma, P. K.; Elings, V. B.; Marti, O.; Bracker, C. E. Science. 1988, Vol. 242, 157.
30. Meyer, E. Prog. Surf. Sci.. 1992, Vol. 41, 1.
31. Rahaman, M. N.; Boiteux, Y.; De Jonghe, L. C. Am. Ceram. Soc. Bull. 1986, Vol. 65, 1171.

## 4. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ КОЛЛОИДНЫХ МЕТОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИК

### 4.1. ВВЕДЕНИЕ

Коллоидная система – это система, состоящая из двух отдельных фаз: непрерывной фазы, называемой *дисперсионной средой*, и дискретной *дисперсной фазы*. Обе фазы могут быть твердыми, жидкими или газообразными, что определяет тип коллоидных систем (таблица 4.1). Обычно частицы *дисперсной фазы* имеют размеры в диапазоне от 1 до 1000 нм, называемом *диапазоном коллоидных размеров*.

В керамической технологии особый интерес представляют коллоидные суспензии (также называемые *золями*), состоящие из твердых частиц *дисперсной фазы* и жидкой *дисперсионной среды*. Такие суспензии используются для формирования заготовки (компакта) из керамических порошков. По сравнению с уплотнением порошка в сухом или полусухом состоянии (например, при прессовании в пресс-форме), коллоидные методы могут обеспечить лучшую однородность упаковки частиц порошка в заготовке, что, в свою очередь, позволяет лучше контролировать микроструктуру во время спекания.

Некоторые коллоидные растворы состоят из полимерных молекул, растворенных в жидкости. Размер молекул полимера в растворе попадает в коллоидный диапазон, поэтому системы «полимерные молекулы – жидкость» также относятся к разделу коллоидной химии. Растворы полимеров используются при изготовлении керамик растворным золь-гель методом, который будет рассмотрен в следующей главе. В настоящей главе мы сосредоточимся на коллоидных суспензиях.

Таблица 4.1

Типы коллоидных систем с некоторыми общими примерами

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Техническое название	Примеры
Твердая	Газ	Аэрозоль	Дым
Твердая	Жидкость	Суспензия или золь	Краска; чернила для печати
Твердая	Твердая	Твердая дисперсия	Рубиновое стекло (Au в стекле); некоторые сплавы
Жидкость	Газ	Аэрозоль	Дымка; туман
Жидкость	Жидкость	Эмульсия	Молоко; майонез
Жидкость	Твердая	Твердая эмульсия	Битумное дорожное покрытие; мороженое
Газ	Жидкость	Пена	Пена огнетушителя
Газ	Твердая	Твердая пена	Изоляционная пена

Основной проблемой, с которой мы будем сталкиваться, является стабильность коллоидных суспензий. Очевидно, что частицы не должны быть слишком крупными,

иначе гравитация вызовет быстрое осаждение (седиментацию). С другой стороны, между частицами существуют Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения независимо от того, могут ли быть задействованы другие силы. Если сила притяжения достаточно велика, частицы сталкиваются и слипаются (то есть возникает флокуляция или коагуляция), что также приводит к их быстрому оседанию. И хотя, в принципе, возможно уменьшить силы притяжения, для предотвращения флокуляции используются методы, основанные на увеличении сил отталкивания: отталкивание связанное с электростатическими зарядами (*электростатическая стабилизация*), отталкивание между полимерными молекулами (*стерическая стабилизация*) или их некоторая комбинация (*электростерическая стабилизация*). Необходимо глубокое понимание базовых принципов, определяющих стабильность коллоидных суспензий, поскольку она оказывает существенное влияние на однородность упаковки частиц при формировании порошковой заготовки. Из стабильной коллоидной суспензии может быть получена заготовка с плотной упаковкой частиц порошка; использование нестабильной суспензии может привести к появлению неплотной упаковки или, при определенных условиях, к образованию геля, занимающего большой объем (имеющего низкую плотность).

Коллоидные суспензии проявляют некоторые интересные свойства, которые важны для контроля их стабильности и уплотнения. Так, закономерности движения частиц под действием внешнего электрического поля (*электрофорез*) являются источником ценной информации для определения поверхностного заряда частиц. Коллоидные суспензии, особенно высокой концентрации, также обладают уникальными реологическими свойствами. Например, хорошая краска должна легко течь при нанесении на окрашиваемую поверхность, но затем она должна стать достаточно вязкой, чтобы предотвратить стекание с вертикальной поверхности. В керамической технологии реологическое поведение суспензии можно использовать в качестве параметра контроля и оптимизации структуры порошковой заготовки, полученной из суспензии.

Существует несколько фундаментальных работ, рекомендуемых к прочтению, в которых подробно описаны принципы коллоидной науки [1-3].

## 4.2. ТИПЫ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Коллоидные системы, состоящие из частиц, диспергированных в жидкости, обычно делятся на два широких класса: *лиофильные* и *лиофобные*. Когда в качестве жидкости используется вода, коллоидные системы называют *гидрофильными* и *гидрофобными*. Лиофильными («любящими» жидкость) называются коллоидные системы, в которых существует сильное сродство между диспергированной частицей и жидкостью. Молекулы жидкости хорошо адсорбируются на поверхности частицы, так что граница раздела между частицей и жидкостью очень похожа на границу раздела между жидкостью и жидкостью (той же самой). Эта система будет по своей природе стабильной, поскольку при диспергировании частиц происходит уменьшение свободной энергии Гиббса. Хорошими примерами лиофильных коллоидов являются растворы некоторых полимеров и мыла.

Лиофобные («боящиеся» жидкости) коллоидные системы – это растворы, в которых жидкость не проявляет сродства к частице. При распределении частиц в объеме жидкости свободная энергия Гиббса увеличивается. Если между частицами существуют силы притяжения, то возникает сильная тенденция к их слипанию во время контакта. Эта система будет нестабильной, и возникнет флокуляция. Следовательно, лиофобная коллоидная система может быть диспергирована только в том случае, если поверхность частиц обработана таким образом, чтобы вызвать сильное отталкивание между ними. Хорошо известными примерами лиофобных коллоидных систем являются суспензии нерастворимых в жидкости частиц, например, большинство частиц керамических

порошков. Таким образом, для получения стабильных коллоидных систем, содержащих керамические порошки, необходимо понимать какие силы приводят к флокуляции частиц, и то, каким образом флокуляции можно избежать.

### 4.3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ ПРИТЯЖЕНИЯ

Поверхностные силы притяжения, обычно называемые силами *Ван-дер-Ваальса*, существуют между всеми атомами и молекулами независимо от того, какие ещё силы действуют. Они подробно описаны в работе [4]. Сначала мы рассмотрим происхождение сил Ван-дер-Ваальса между атомами и молекулами, а затем рассмотрим силы притяжения между макроскопическими телами, такими как частицы порошка.

#### 4.3.1. Ван-дер-Ваальсовы силы между атомами и молекулами

Силы Ван-дер-Ваальса, возникающие между атомами и молекулами, могут быть разделены на три группы [5]:

1. Диполь-дипольные силы (силы Кеезома). Молекула HCl имеет положительный и отрицательный заряд, находящиеся на расстоянии  $\sim 0,1$  нм друг от друга, то есть она представляет собой мельчайший электрический диполь. Полярная молекула HCl будет взаимодействовать с другой полярной молекулой HCl и создавать силу притяжения.

2. Диполь-индуцированные дипольные силы (силы Дебая). Полярная молекула, например HCl, может индуцировать диполь в неполярном атоме или молекуле, например атоме аргона, вызывая силу притяжения между ними.

3. Дисперсионные силы (силы Лондона). Этот тип силы существует между неполярными атомами или молекулами (например, между атомами аргона).

Чтобы понять происхождение дисперсионных сил, рассмотрим атом аргона. Атом аргона имеет симметричное распределение электронов вокруг ядра и его дипольный момент равен нулю, однако это верно только в случае усреднения дипольного момента по времени. Электронное облако подвергается локальным флуктуациям плотности заряда, что приводит к появлению мгновенного диполя. Этот мгновенный диполь создает электрическое поле, которое поляризует электроны в соседнем атоме, таким образом в соседнем атоме также возникает диполь. Взаимодействие между двумя диполями приводит к появлению силы притяжения.

Дисперсионная сила притяжения может быть рассчитана следующим образом [6]. Предположим, что первый атом имеет дипольный момент  $\mu$  в заданный момент времени. Напряженность электрического поля  $E$  на расстоянии  $x$  вдоль оси диполя имеет вид:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{2\mu}{x^3} \right), \quad (4.1)$$

где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\mu$  – дипольный момент, а  $x$  – расстояние от диполя (расстояние намного больше длины диполя).

Если на расстоянии  $x$  находится другой атом (рисунок 4.1), он становится поляризованным и приобретает дипольный момент  $\mu'$ , определяемый как:

$$\mu' = \alpha E, \quad (4.2)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атома.

Диполь  $\mu'$  в поле  $E$  имеет потенциальную энергию  $V$ , определяемую как:

$$V = -\mu'E. \quad (4.3)$$

Подставляя (4.1) и (4.2) в (4.3) получаем:

$$V = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{4\alpha\mu^2}{x^6}\right). \quad (4.4)$$

Точный вывод Лондона (1930) с использованием квантовой механики дает выражение:

$$V = -\frac{3}{4}\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right)^2 \left(\frac{\alpha^2 h\nu}{x^6}\right), \quad (4.5)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота поляризации орбитали.

В этом случае сила притяжения, возникающая между атомами, имеет величину:

$$F = \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{B}{x^7}, \quad (4.6)$$

где  $B$  – постоянная величина.

Силы Кeesома и Дебая также пропорциональны  $1/x^7$  и приводят к возникновению потенциальной энергии, пропорциональной  $1/x^6$ . Для дисперсионных сил пропорциональность  $V \sim 1/x^6$  применима только при условии достаточно малых расстояний между атомами (менее нескольких десятков нанометров), при которых взаимодействие между диполями можно было бы считать мгновенными. В этом случае силы называются *незапаздывающими*. При большем расстоянии между атомами дисперсионные силы являются *запаздывающими*,  $V \sim 1/x^7$ . В этой главе под дисперсионными силами мы будем подразумевать *незапаздывающие*.

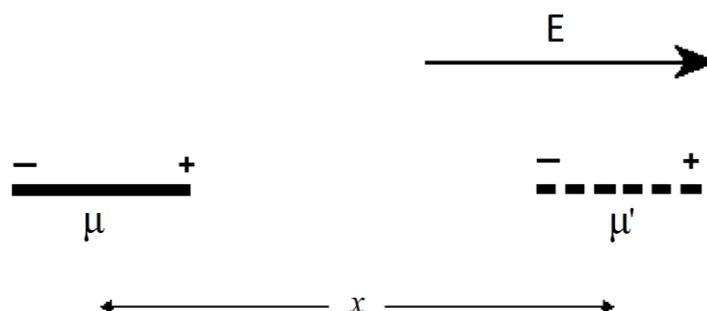


Рисунок 4.1. Схематическое изображение поляризации, приводящей к появлению дисперсионной силы и взаимному притяжению атомов

### 4.3.2. Ван-дер-Ваальсовы силы между макроскопическими телами

Чтобы определить силы Ван-дер-Ваальса между макроскопическими телами (например, двумя частицами), предположим, что сила взаимодействия между одной молекулой и макроскопическим телом равна простой сумме сил взаимодействия молекулы со всеми молекулами тела, то есть предполагаем простую аддитивность сил Ван-дер-Ваальса и пренебрегаем влиянием индуцированных полей на молекулы.

В расчетах, сделанных Гамакером (1937), отдельные атомы заменяются веществом с однородно «размазанной» плотностью по объему (рисунок 4.2). Бесконечно малый объем  $\Delta v_1$  в первом теле определяет потенциал притяжения бесконечно малого объема  $\Delta v_2$  согласно уравнению

$$V' = -\frac{C}{x^6} \rho_1 \Delta v_1 \rho_2 \Delta v_2, \quad (4.7)$$

где  $C$  – постоянная величина,  $x$  – расстояние между телами,  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – количество молекул на единицу объема в двух телах. В случае, если два тела состоят из одного и того же материала  $\rho_1 = \rho_2$ .

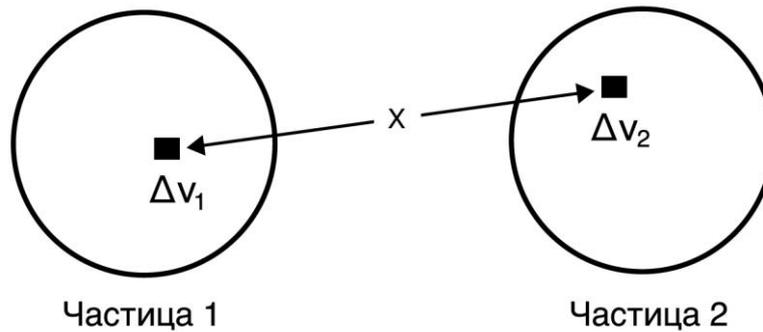


Рисунок 4.2. Аддитивность силы Ван-дер-Ваальса между макроскопическими телами. Полное взаимодействие принимается равным сумме взаимодействий между бесконечно малыми элементами в двух телах

Полная потенциальная энергия аддитивной силы Ван-дер-Ваальса может быть выражена следующим образом:

$$V_A = \int -\frac{C}{x^6} \rho_1 \rho_2 dv_1 dv_2. \quad (4.8)$$

Гамакер показал, что уравнение (4.8) можно представить в виде:

$$V_A = -\frac{A}{\pi^2} \int \frac{dv_1 dv_2}{x^6}, \quad (4.9)$$

где  $A$ , константа, называемая *постоянной Гамакера*, равна  $C\pi^2\rho_1\rho_2$ .

Согласно уравнению (4.9),  $V_A$  является произведением постоянной материала  $A$  (*постоянной Гамакера*) и множителя, обусловленного геометрической формой взаимодействующих частиц.

Рассмотрим некоторые конкретные случаи, в которых значения множителя в уравнении (4.9), обусловленного геометрической формой, могут быть получены аналитически.

Для двух полубесконечных параллельных поверхностей, находящихся на расстоянии  $h$  друг от друга (рисунок 4.3а), потенциальная энергия бесконечна. Тем не менее, можно определить удельную энергию взаимодействия, отнесенную к единице площади одной полубесконечной поверхности, как:

$$V_A = -\frac{A}{12\pi h^2}. \quad (4.10)$$

Для сферы радиуса  $a$ , находящейся на расстоянии  $h$  от плоского полубесконечного твердого тела (рисунок 4.3б) величина  $V_A$  определяется следующим выражением:

$$V_A = -\frac{Aa}{6h} \left( 1 + \frac{h}{2a+h} + \frac{h}{a} \operatorname{Ln} \left( \frac{h}{2a+h} \right) \right). \quad (4.11)$$

Для двух сфер радиуса  $a$ , разделенных расстоянием  $h$  (рисунок 4.3в) выражение, описывающее  $V_A$  имеет вид:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{H^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{H^2} + \operatorname{Ln} \left( \frac{H^2 - 4a^2}{H^2} \right) \right), \quad (4.12)$$

где  $H$  – расстояние между центрами сфер, равное  $h + 2a$ .

Для небольших расстояний между сферами, когда  $h \ll a$ , уравнение (4.12) может быть записано в виде:

$$V_A = -\frac{aA}{12h}. \quad (4.13)$$

Из уравнения (4.13) следует, что при  $h \ll a$  величина  $V_A$  пропорциональна  $1/h$ .

В случае, если расстояние между сферами велико ( $h \gg a$ ), уравнение (4.12) может быть записано в виде:

$$V_A = -\frac{16Aa^6}{9h^6}. \quad (4.14)$$

Из уравнения (4.14) следует, что при  $h \gg a$  величина  $V_A$  пропорциональна  $1/h^6$ .

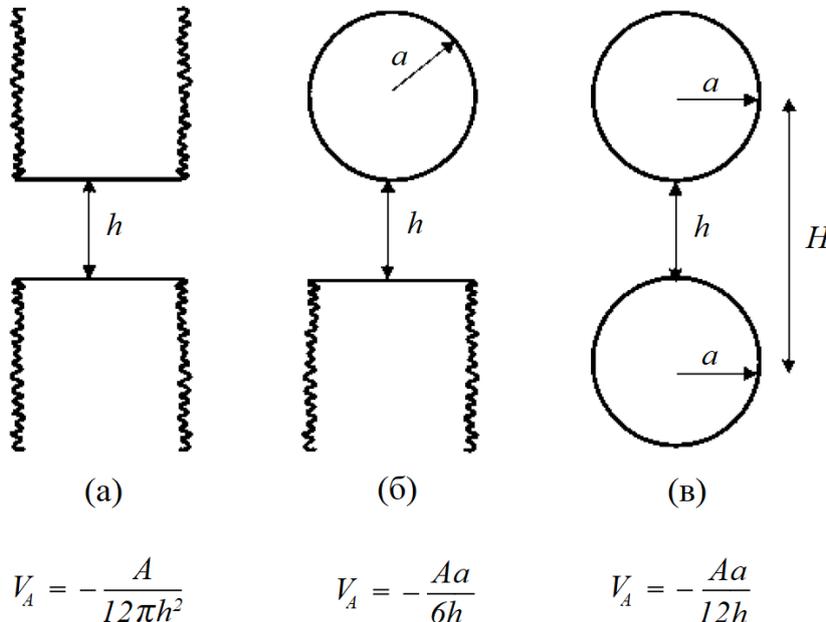


Рисунок 4.3. Потенциальная энергия притяжения между двумя телами с заданной геометрией: (а) две полубесконечные параллельные поверхности, (б) сфера и полубесконечная поверхность, (в) две сферы

### 4.3.3. Определение постоянной Гамакера

Оценку величины  $A$  следует начать с рассмотрения простой модели. Как было показано ранее, значение  $C$  может быть задано уравнением (4.5) при учете того, что из знаменателя удален  $x^6$ . В случае, если два взаимодействующих тела состоят из одного и того же материала ( $\rho_1 = \rho_2$ ), постоянная Гамакера будет равна  $A = C\pi^2\rho^2$ , таким образом

$$A = -\frac{3}{4}h\nu\left(\frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}\right)^2\pi^2\rho^2. \quad (4.15)$$

Поляризуемость атома (или молекулы) сферической формы радиуса  $a$  определяется следующим выражением:

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 a^2. \quad (4.16)$$

Для кубической упаковки атомов  $\rho = (1/2a)^3$ . Заменяя  $\alpha$  и  $\rho$  в уравнении (4.15), получаем:

$$A = -\frac{3}{4}\frac{h\nu\pi^2}{64} \approx \frac{h\nu}{8}. \quad (4.17)$$

Приняв величину  $h\nu$  сравнимой с первым потенциалом ионизации (порядка 5–10 эВ), получим:

$$A = 1,5 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}. \quad (4.18)$$

Для большого числа твердых тел (таблица 4.2) величина  $A$  имеет значение, лежащее в довольно узком диапазоне между  $10^{-20}$  и  $10^{-19}$  Дж ( $\sim 2,5\text{--}25 kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – комнатная температура в градусах Кельвина).

Метод попарного сложения, иногда называемый *микроскопическим* подходом, был первоначально использован Гамакером [7] для вычисления величины  $A$  по поляризуемости и плотности атомов в двух взаимодействующих телах. Однако такой метод имеет ряд проблем. Например, он пренебрегает многочастичными взаимодействиями между атомами. Очевидно, что если атом  $X$  в Частице 1 действует на атом  $Y$  в Частице 2 (рисунок 4.2), то присутствие соседних атомов в Частице 1 и Частице 2 неизбежно влияет на взаимодействие между атомами  $X1$  и  $Y2$ . Также неясно, как сложение должно быть модифицировано в случае, если среда, разделяющая частицы 1 и 2 – это не вакуум или воздух, а другая диэлектрическая среда. Решение этих проблем было представлено Лифшицем [8], который рассматривал тела и промежуточную среду с точки зрения их объемных свойств, в частности, их диэлектрических постоянных. Теория Лифшица, которую иногда называют *макроскопическим* подходом, довольно сложна и была рассмотрена в ряде учебников и статей разных уровней сложности [9-12]. Существуют описания различных методов расчета величины  $A$  из теории Лифшица [13, 14], а расчетные значения для некоторых керамических материалов приведены в таблице 4.2.

**Незапаздывающие постоянные Гамакера при температуре 298 К  
для керамических материалов, находящихся в вакууме или воде**

Материал	Кристаллическая структура	Постоянная Гамакера ( $10^{-20}$ Дж)	
		Вакуум	Вода
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	15,2	3,67
BaTiO <sub>3</sub>	Тетрагональная	18	8
BeO <sup>a</sup>	Гексагональная	14,5	3,35
C (алмаз)	Кубическая	29,6	13,8
CaCO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	Тригональная	10,1	1,44
CaF <sub>2</sub>	Кубическая	6,96	0,49
CdS	Гексагональная	11,4	3,40
CsI	Кубическая	8,02	1,20
KBr	Кубическая	5,61	0,55
KCl	Кубическая	5,51	0,41
LiF	Кубическая	6,33	0,36
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Кубическая	12,6	2,44
MgF <sub>2</sub>	Тетрагональная	5,87	0,37
MgO	Кубическая	12,1	2,21
Слюда	Моноклинная	9,86	1,34
NaCl	Кубическая	6,48	0,52
NaF	Кубическая	4,05	0,31
PbS	Кубическая	8,17	4,98
6H-SiC	Гексагональная	24,8	10,9
$\beta$ -SiC	Кубическая	24,6	10,7
$\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Гексагональная	18,0	5,47
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Аморфная	16,7	4,85
SiO <sub>2</sub> (кварц)	Тригональная	8,86	1,02
SiO <sub>2</sub>	Аморфная	6,5	0,46
SrTiO <sub>3</sub>	Кубическая	14,8	4,77
TiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	Тетрагональная	15,3	5,35
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Гексагональная	13,3	3,03
ZnO	Гексагональная	9,21	1,89
ZnS	Кубическая	15,2	4,80
ZnS	Гексагональная	17,2	5,74
ZrO <sub>2</sub> /3 мол %Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Тетрагональная	20,3	7,23

<sup>a</sup> – среднее значение, рассчитанное методом наименьших квадратов.

Постоянная Гамакера может быть определена экспериментально путем непосредственного измерения поверхностных сил как функции разделения тел, находящихся в вакууме, воздухе или жидкости. Различия между расчетными и измеренными значениями зависят от сложности теоретических расчетов и точности физических данных, используемых в моделях [15]. Первые экспериментальные измерения вплоть до расстояний между частиц, составляющих порядка 2 нм и менее были выполнены Табором и Винтертоном [16] и Израелашвили и Табором [17] с использованием консольной пружины (кантиливера) для измерения силы между гладкими поверхностями слюды и использованием пьезоэлектрического кристалла для контроля расстояния. Подбирая измеренную поверхностную силу к теоретическому выражению для соответствующей геометрии, они обнаружили, что незапаздывающие силы действуют на расстоянии менее ~10 нм и при величине незапаздывающей постоянной Гамакера равной

$A = 10^{-19}$  Дж. В настоящее время для этих целей широко применяются новые методы атомно-силовой микроскопии [18-23].

#### 4.3.4. Влияние промежуточной среды

Теория Лифшица, как было показано ранее, довольно сложна, и мы приводим здесь лишь приблизительные соотношения для оценки воздействия промежуточной среды. Рассмотрим два тела с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , разделенные средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_3$ . В этом случае теория предсказывает, что постоянная Гамакера  $A$  пропорциональна значению, определяемому следующим уравнением:

$$A \approx \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right) \times \left( \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3} \right). \quad (4.19)$$

Согласно уравнению (4.19), если  $\varepsilon_1 > \varepsilon_3 > \varepsilon_2$ , то значение  $A$  отрицательно, то есть существует сила отталкивания. Это трудно объяснить с помощью метода парных взаимодействий Гамакера. Можно сказать, что промежуточная среда с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_3$  комплиментарна себе больше, чем двум другим телам.

В случае если тела 1 и 2 идентичны, выражение (4.19) примет вид:

$$A = c \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2, \quad (4.20)$$

где  $c$  – постоянная.

Как видно из (4.20), значение  $A$  всегда положительно, то есть сила Ван-дер-Ваальса всегда является силой притяжения, независимо от того, больше ли  $\varepsilon_3$ , чем  $\varepsilon_1$ , или меньше. Промежуточная среда всегда приводит к уменьшению силы притяжения по сравнению с силой, когда среда представляет собой воздух или вакуум ( $\varepsilon_3 = 1$ ). В таблице 4.2 также приведены постоянные Гамакера, рассчитанные по теории Лифшица для некоторых керамических материалов в случае, когда промежуточной средой является вода.

#### 4.4. СТАБИЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Рассмотрим суспензию коллоидных частиц. Частицы подвержены броуновскому движению (подобно движению пыльцы в жидкости) и так или иначе будут сталкиваться. Потенциальная энергия притяжения  $V_A$  между двумя частицами радиуса  $a$ , находящихся на расстоянии  $h$ , определяется уравнением (4.13). Предполагая, что это уравнение справедливо вплоть до случая контакта между частицами, мы можем вычислить  $V_A$ , приняв  $h \approx 0,3$  нм. При  $A \approx 10^{-20}$  Дж, для частиц с радиусом  $a = 0,2$  мкм величина  $V_A$  имеет значение  $\sim 5 \cdot 10^{-19}$  Дж. Тепловая энергия частиц равна  $kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура. Вблизи комнатной температуры ( $T \approx 300$  К)  $kT$  имеет порядок  $4 \cdot 10^{-21}$  Дж, и это значение намного меньше, чем  $V_A$  для контактирующих частиц. Таким образом, частицы будут слипаться при столкновении, потому что тепловой энергии недостаточно для преодоления потенциальной энергии притяжения. Следовательно, будет происходить флокуляция частиц, пока не будет найден какой-либо метод создания достаточно сильного отталкивания между ними. Наиболее часто используемыми методами являются (рисунок 4.4):

1. *Электростатическая стабилизация*, при которой отталкивание частиц обусловлено наличием на частицах электростатических зарядов.
2. *Стерическая стабилизация*, при которой отталкивание создается незаряженными полимерными цепочками, адсорбированными на поверхности частиц.
3. *Электростерическая стабилизация*, являющаяся комбинацией электростатической и стерической стабилизации, обусловленная адсорбцией заряженных полимеров (полиэлектролитов) на поверхности частиц.

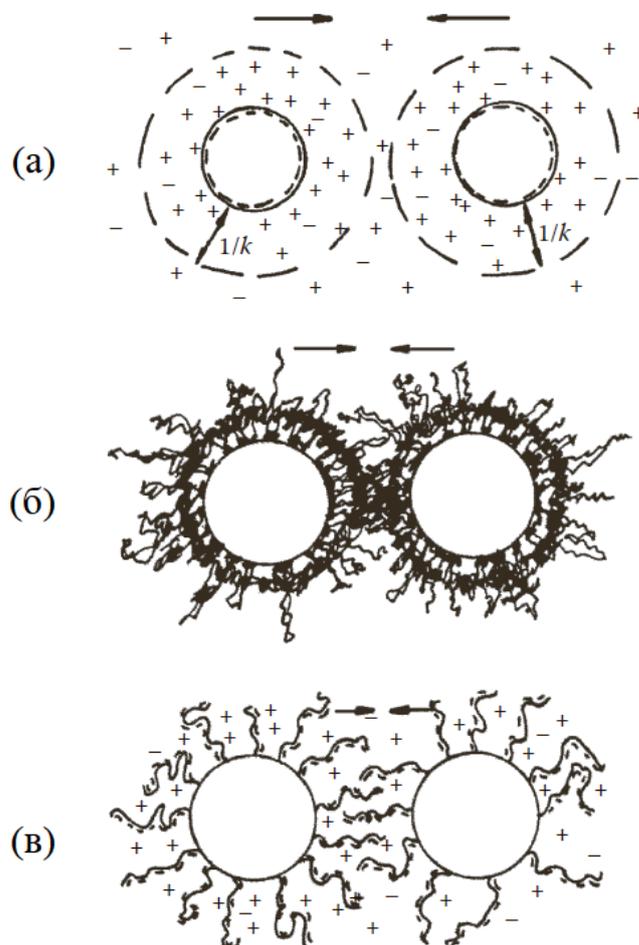


Рисунок 4.4. Схематическое изображение (а) электростатической стабилизации для отрицательно заряженных частиц, (б) стерической стабилизации и (в) электростерической стабилизации [34]

#### 4.5. ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ

Как было указано выше, электростатическая стабилизация наблюдается в случае, когда отталкивание между частицами обусловлено наличием на них электростатических зарядов. Однако отталкивание в данной ситуации не является простым случаем отталкивания двух заряженных частиц. Вокруг каждой частицы образуется двойной электрический слой, и отталкивание происходит в результате взаимодействия двойных электрических слоев. В качестве введения в анализ двойного электрического слоя мы рассмотрим процесс появления электростатического заряда у частиц, находящихся в водной среде, а также рассмотрим общие закономерности, характерные для двойного электрического слоя.

### 4.5.1. Появление зарядов на оксидных частицах в воде

Основными процессами, посредством которых частицы, диспергированные в жидкости, могут приобретать поверхностный заряд, являются (1) преимущественная адсорбция ионов, (2) диссоциация поверхностных групп, (3) изоморфное замещение и (4) адсорбция заряженных полимеров (полиэлектролитов). Преимущественная адсорбция ионов из раствора является наиболее распространенным процессом, характерным для частиц оксидов, находящихся в воде, тогда как изоморфное замещение более характерно для глин. Адсорбция полиэлектролитов является основным механизмом появления заряда на частицах при электростерической стабилизации и будет рассмотрена позже. Диссоциация ионизируемых поверхностных групп (таких как сульфатная, сульфонатная, карбоксильная и аминокруппы) рассмотрена в работе [24].

#### 4.5.1.1. Изоморфное замещение

В кристаллической решетке глинистых минералов некоторые катионы заменяются другими катионами с меньшей валентностью без изменения кристаллической структуры; например, ионы  $\text{Si}^{4+}$  заменяются ионами  $\text{Al}^{3+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , а ионы  $\text{Al}^{3+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$ . Это замещение приводит к дефициту положительных зарядов, который уравнивается другими положительными ионами (например,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$ ), адсорбированными на базальных поверхностях (более крупных плоских поверхностях) пластинчатых частиц глины. Процесс происходит естественным образом при выветривании глин. В случае глинистого минерала пиррофиллита  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ , изоморфное замещение, в котором  $\text{Mg}^{2+}$  замещает в решетке часть ионов  $\text{Al}^{3+}$ , приводит к образованию монтмориллонита  $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$  – другого минерала с такой же кристаллической структурой, в котором дефицит заряда уравнивается ионами  $\text{Na}^+$  на поверхностях частиц. Когда монтмориллонит диспергируется в воде, ионы  $\text{Na}^+$  свободно переходят в раствор, оставляя отрицательно заряженные базальные поверхности (рисунок 4.5).

Степень изоморфного замещения определяется природой глины, и это значение выражается емкостью катионного обмена (ЕКО). Величина ЕКО – это количество зарядов на глине (выраженное в кулонах на килограмм), которое можно заменить при растворении. Как правило, она находится в диапазоне от  $10^3$  до  $10^5$  Кл/кг, и для данной глины она не зависит от pH или концентрации электролита в растворе.

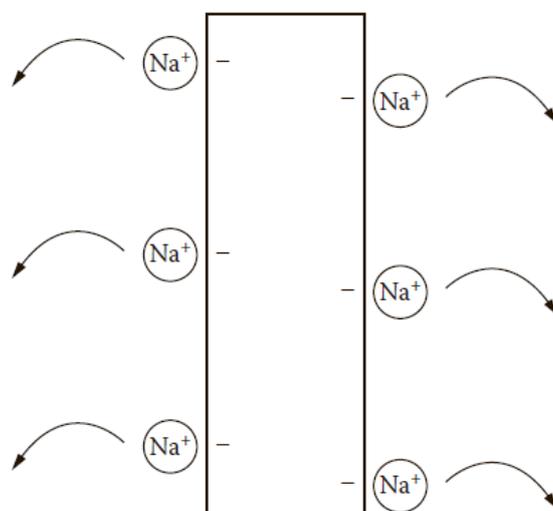
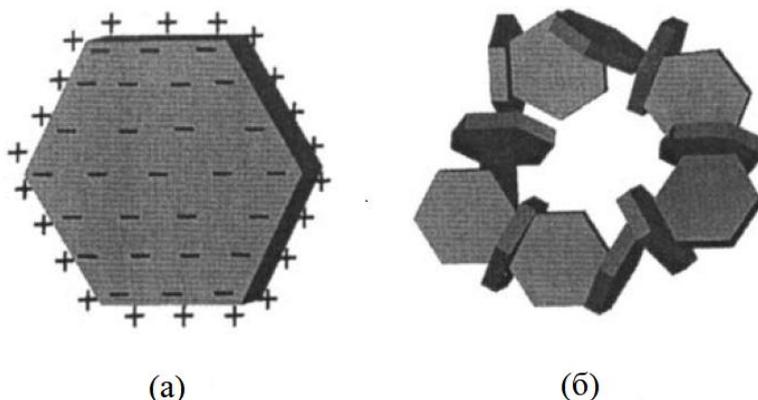


Рисунок 4.5. Образование зарядов на базальных поверхностях глинистых частиц (например, монтмориллонита) в водных жидкостях

Образование положительного заряда на краях частиц глины, диспергированных в водной среде, не связано с изоморфным замещением. Считается, что положительный заряд возникает из-за диссоциации ОН-групп из октаэдров алюминия при низком рН водной среды, и при увеличении рН до 7 заряд уменьшается до нуля.



Пластичность глинистых суспензий частично обусловлена структурой «карточного домика», образованной притяжением противоположно заряженных базальных поверхностей и краев (рисунок 4.6).



#### 4.5.1.2. Адсорбция ионов из раствора

Для реализации процесса преимущественной адсорбции ионов из раствора в водную среду добавляют электролит (кислоту, основание или соль металла). Растворенные ионы адсорбируются преимущественно на поверхности диспергированных частиц, приводя к образованию заряда. Поскольку система, состоящая из частиц и электролита, должна быть электрически нейтральной, в растворе существует равный по величине, но имеющий противоположный знак заряд. Большинство поверхностей частиц оксидов гидратированы; для оксида металла М будут существовать группы МОН, как показано на рисунке 4.7 для SiO<sub>2</sub>. В кислых растворах адсорбция частицами ионов Н<sup>+</sup> из жидкой среды (или ионов гидроксония, Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>) создает на поверхности частиц положительный заряд, в то время как в основных растворах адсорбция частицами из жидкой среды ОН<sup>-</sup> (или диссоциация ионов Н<sup>+</sup> на поверхности частиц) приводит к образованию отрицательного заряда. Таким образом, поверхности оксидов оказываются заряжены положительно при низком значении рН среды и отрицательно заряжены при высоком рН среды. При некотором промежуточном значении рН адсорбция ионов Н<sup>+</sup> будет уравновешивать адсорбцию ОН<sup>-</sup>, и поверхность частицы будет фактически нейтральной. Значение рН, при котором поверхность частицы имеет нулевой суммарный заряд (обозначается как рН<sub>0</sub>), определяется как *точка нулевого заряда* (ТНЗ). Кислотно-основные свойства оксидов обычно характеризуются величиной ТНЗ. Более «кислые» оксиды, такие как SiO<sub>2</sub>, имеют низкое значение ТНЗ, в то время как более «основные» оксиды, такие как MgO, имеют высокое значение ТНЗ.

ТНЗ измеряют путем потенциометрического кислотно-основного титрования [25]. Как будет показано ниже, более удобным является измерение дзета-потенциала

( $\zeta$ -потенциала) частиц, соответствующего электростатическому потенциалу на небольшом расстоянии от поверхности частицы (на поверхности слоя Штерна). Величина pH, при которой  $\zeta$ -потенциал равен нулю, называется *изоэлектрической точкой* (ИЭТ). Обычно для оксидов ТНЗ  $\approx$  ИЭТ. Однако, при измерении  $\zeta$ -потенциала в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как многозарядные ионы и заряженные молекулы дисперсанта, значение ТНЗ может несколько отличаться от ИЭТ. В таблице 4.3 приведены приблизительные значения ИЭТ для некоторых оксидов [26, 27].

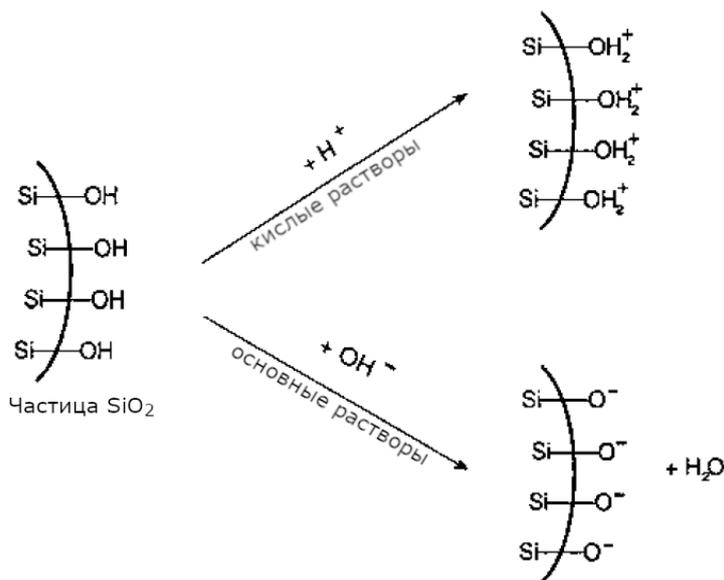


Рисунок 4.7 – Образование поверхностных зарядов на частицах SiO<sub>2</sub> путем адсорбции ионов из кислых или основных растворов.

Таблица 4.3

**Номинальные изоэлектрические точки (ИЭТ) некоторых оксидов**

Материал	Номинальный состав	ИЭТ
Кварц	SiO <sub>2</sub>	2-3
Натриево-силикатное стекло	1,0Na <sub>2</sub> O·0,6CaO·3,7SiO <sub>2</sub>	2-3
Калиевый полевой шпат	K <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·6SiO <sub>2</sub>	3-5
Оксид циркония	ZrO <sub>2</sub>	4-6
Оксид олова	SnO <sub>2</sub>	4-6
Оксид титана	TiO <sub>2</sub>	4-6
Титанат бария	BaTiO <sub>3</sub>	5-6
Каолин	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·SiO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	5-7
Муллит	3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	6-8
Оксид церия	CeO <sub>2</sub>	6-7
Оксид хрома	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-7
Гидроксиапатит	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	7-8
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9
Оксид алюминия	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8-9
Оксид цинка	ZnO	9
Карбонат кальция	CaCO <sub>3</sub>	9-10
Оксид никеля	NiO	10-11
Оксид магния	MgO	12

Значение ТНЗ конкретного оксида можно рассчитать двумя способами.

Первый способ основан на использовании подхода Парка. В теории Парка [27] считается, что гидроксильные группы на поверхности оксида действуют как кислоты или основания, в соответствии с равновесием



и



Таким образом, уравнение равновесия между положительными и отрицательными зарядами на поверхности частиц может быть записано, как



с константой равновесия  $K$ , определяемой как

$$K = \frac{[\text{МОН}_2^+]}{[\text{МО}^-][\text{H}^+]^2}, \quad (4.23)$$

где величины в квадратных скобках представляют собой концентрации частиц.

В точке нулевого заряда  $[\text{МОН}_2^+] = [\text{МО}^-]$ , следовательно

$$\text{ТНЗ} = \frac{1}{2} \log K. \quad (4.24)$$

Связывая величину  $K$  с изменением свободной энергии из-за сближения ионов  $2\text{H}^+$  с ионом  $\text{МО}^-$ , Парк показал, что

$$\text{ТНЗ} = A_1 - B_1 \frac{Z}{r}, \quad (4.25)$$

где  $A_1$  и  $B_1$  – постоянные,  $Z$  – ионный заряд катиона, а  $r = 2r_0 + r_+$ , где  $r_0$  и  $r_+$  – ионные радиусы иона кислорода и катиона, соответственно.

Как показано на рисунке 4.8, измеренные значения ТНЗ хорошо коррелируют с рассчитанными по уравнению (4.25). Теория Парка была впоследствии доработана Юном [28].

Второй способ расчета ТНЗ полагает, что появление заряда на поверхности частиц обусловлено электроноакцепторным характером поверхности частиц оксидов [29]. Этот процесс может быть объяснен кислотно-основной концепцией Льюиса, в которой для ионного оксида кислотный элемент представляет собой катион, а основанием является анион кислорода. Было показано, что для оксида  $\text{M}_x\text{O}_y$  величина заряда связана с потенциалом ионизации (ПИ) металла  $\text{M}$  в соответствии с уравнением

$$\text{ТНЗ} = A_2 + B_2(\text{ПИ}), \quad (4.26)$$

где  $A_2$  и  $B_2$  – постоянные величины.

Так же как и в предыдущем случае, наблюдается хорошая корреляция [29] между измеренными значениями  $\text{ТНЗ}$  и рассчитанными по уравнению (4.26).

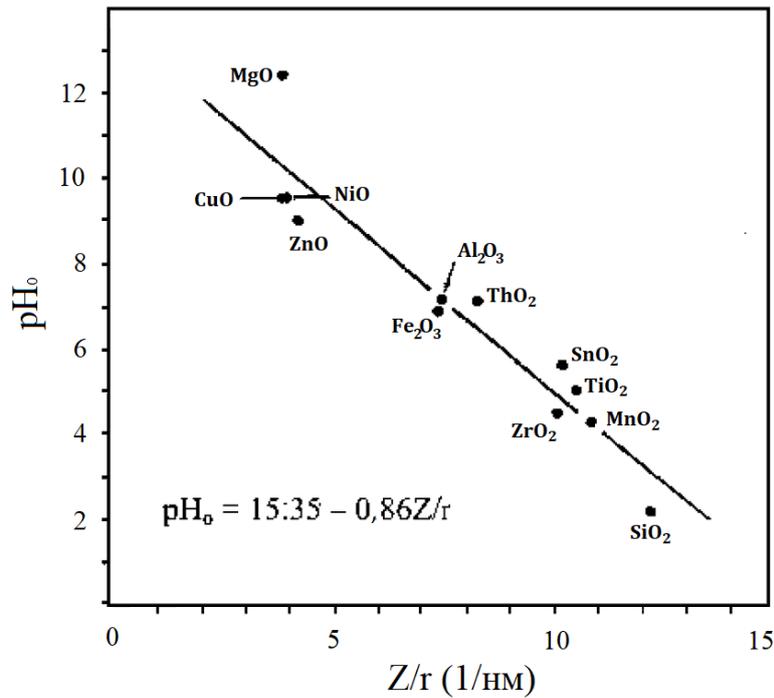


Рисунок 4.8. Соотношение Парка между точкой нулевого заряда  $pH_0$  и  $Z/r$ , где  $Z$  – ионный заряд катиона, а  $r$  – сумма радиуса катиона и диаметра иона кислорода [27]

#### 4.5.2. Происхождение двойного электрического слоя

Для электростатически стабилизированных коллоидных суспензий заряды, как было показано выше, состоят из поверхностного заряда на частицах и равного по величине и противоположного по значению заряда в растворе. Предположим, что частица имеет положительный поверхностный заряд благодаря преимущественной адсорбции положительных ионов. При полном отсутствии теплового движения равное количество отрицательных ионов (противоионов) адсорбируется на положительном заряде и нейтрализует его. Однако такой компактный двойной слой не образуется из-за теплового движения. Вместо этого противоионы распределяются в жидкости, образуя диффузный двойной электрический слой, как показано на рисунке 4.9. При удалении от поверхности происходит довольно быстрое изменение концентрации положительных и отрицательных ионов (рисунок 4.10а). В результате электрический потенциал также быстро уменьшается при удалении от поверхности (рисунок 4.10б).

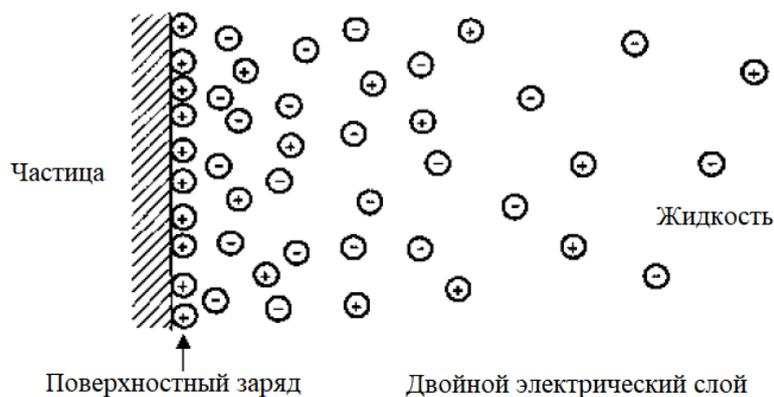


Рисунок 4.9. Распределение положительных и отрицательных зарядов в двойном электрическом слое, связанное с положительно заряженной поверхностью в жидкости

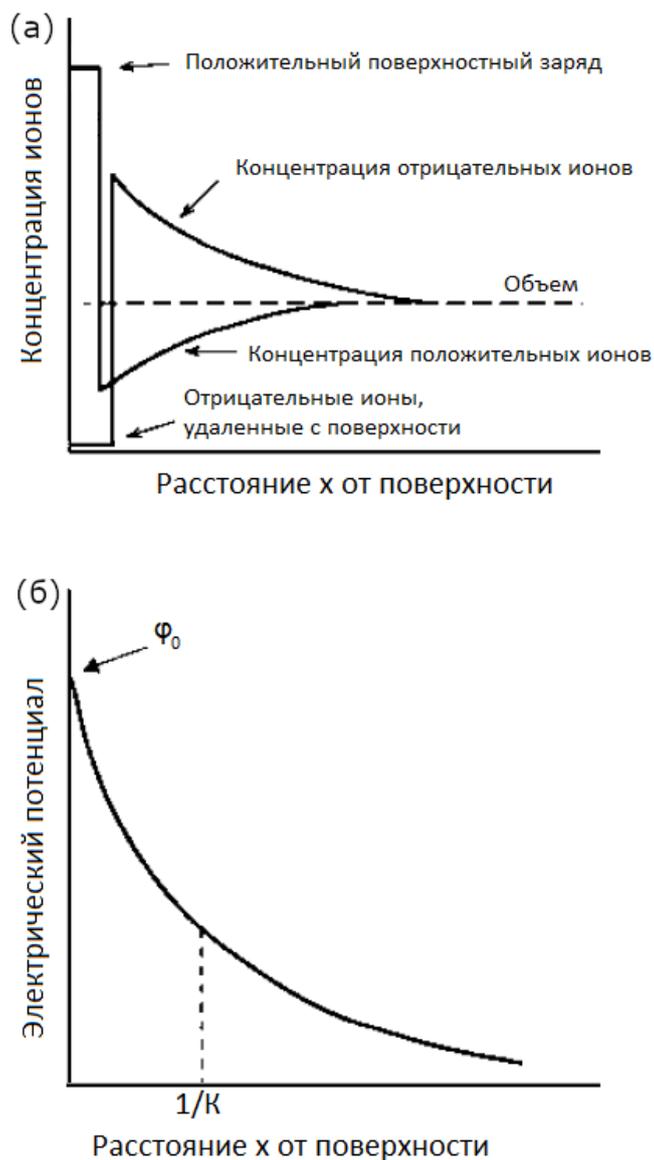


Рисунок 4.10. (а) Зависимость концентрации положительных и отрицательных ионов от расстояния от поверхности частицы. (б) Электрический потенциал  $\varphi$  как функция расстояния от поверхности частицы. Расстояние, равное  $1/\kappa$ , называется Дебаевской длиной

Когда две частицы приближаются друг к другу в жидкости, диффузные слои начинают перекрываться. Именно это взаимодействие вызывает отталкивание между частицами. Если отталкивание достаточно сильное, оно может преодолеть силу притяжения Ван-дер-Ваальса, тем самым стабилизируя коллоидную суспензию.

В качестве вступления перед дальнейшим рассмотрением взаимодействия между двойными слоями, начнем с изолированного двойного слоя, связанного с одной частицей.

### 4.5.3. Изолированный двойной слой

Электрические свойства изолированного двойного слоя могут быть описаны с точки зрения изменения электрического заряда или электрического потенциала (рисунок 4.10). Они связаны через электрическую емкость, так что, если одна величина известна, можно вычислить вторую. Мы будем рассматривать потенциал. Проведём анализ для одномерной системы (в направлении  $x$ ) и сделаем ряд упрощающих допущений: (1)

поверхность частицы считается плоской и (2) электролит является симметричным (например, HCl) в том смысле, что валентность положительных ионов равна по величине валентности отрицательных ионов.

Значение электрического потенциала  $\varphi$  в зависимости от расстояния  $x$  выражается уравнением Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(x) = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (4.27)$$

где  $\rho(x)$  – плотность заряда на расстоянии  $x$  от поверхности,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкой среды, а  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Плотность заряда рассчитывается из суммы вкладов отдельных ионов:

$$\rho(x) = \sum_i c_i z_i F, \quad (4.28)$$

где  $c_i$  – концентрация,  $z_i$  – валентность  $i$ -го иона,  $F$  – постоянная Фарадея, суммирование ведется по положительным и отрицательным ионам в растворе.

Концентрация  $c_i$  определяется распределением Больцмана:

$$c_i = c_{\infty i} \exp\left(\frac{-z_i F \varphi(x)}{RT}\right), \quad (4.29)$$

где  $c_{\infty i}$  – концентрация  $i$ -ых ионов, расположенных далеко от поверхности частицы,  $F$  – постоянная Фарадея,  $R$  – газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура.

Подставляя (4.29) и (4.28) в (4.27) получим:

$$\nabla^2 \varphi(x) = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i c_{\infty i} z_i F \exp\left(\frac{-z_i F \varphi(x)}{RT}\right). \quad (4.30)$$

Суммируя по положительным (+) и отрицательным (-) ионам и подставляя  $z_+ = -z_- = z$  (симметричный электролит) и  $c_{\infty+} = c_{\infty-} = c_{\infty}$  (концентрации положительных и отрицательных ионов вдали от поверхности равны), уравнение (4.30) можно свести к следующему выражению:

$$\nabla^2 \varphi(x) = \frac{2czF}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{zF\varphi(x)}{RT}\right). \quad (4.31)$$

Для небольшого поверхностного потенциала, в соответствии с *приближением Дебая-Хюккеля*:

$$zF\varphi \ll RT. \quad (4.32)$$

При выполнении следующей замены:

$$K = \frac{2cz^2 F^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}, \quad (4.33)$$

уравнение (4.31) примет следующий вид:

$$\nabla^2 \varphi(x) = K^2 \varphi(x). \quad (4.34)$$

Введем граничные условия:

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi_0 \text{ при } x = 0, \\ \varphi &= 0 \text{ при } x = \infty, \end{aligned} \quad (4.35)$$

где  $\varphi_0$  – потенциал на поверхности частицы,

С учетом граничных условий решение уравнения (4.34) примет вид (4.36):

$$\varphi = \varphi_0 \exp(-Kx). \quad (4.36)$$

Константа  $K$  часто встречается при анализе двойного электрического слоя, а величина  $1/K$  имеет размерность длины. На расстоянии  $x = 1/K$  значение потенциала  $\varphi$  падает от значения на поверхности частицы до  $1/e$  и далее меняется незначительно. Таким образом,  $1/K$  может рассматриваться как *толщина* двойного слоя и обычно называется *Дебаевской длиной*. Согласно уравнению (4.33), толщина двойного слоя зависит от ряда экспериментальных параметров. Как будет показано ниже, эти параметры можно варьировать с целью контроля силы отталкивания между двумя двойными слоями и, соответственно, стабильности суспензии.

В соответствии с [30], при двойном интегрировании уравнения (4.31) можно получить следующее выражение:

$$\tanh\left(\frac{zF\varphi(x)}{4RT}\right) = \tanh\left(\frac{zF\varphi_0}{4RT}\right) \exp(-Kx). \quad (4.37)$$

Уравнение (4.37), называемое *уравнением Гуи-Чепмена*, справедливо для любого значения поверхностного потенциала  $\varphi_0$ . Однако, для  $\varphi_0$  менее  $\sim 50$  мВ разница в значениях  $\varphi$ , найденных из приближения Дебая-Хюккеля и уравнения Гуи-Чепмена, незначительна (рисунок 4.11).

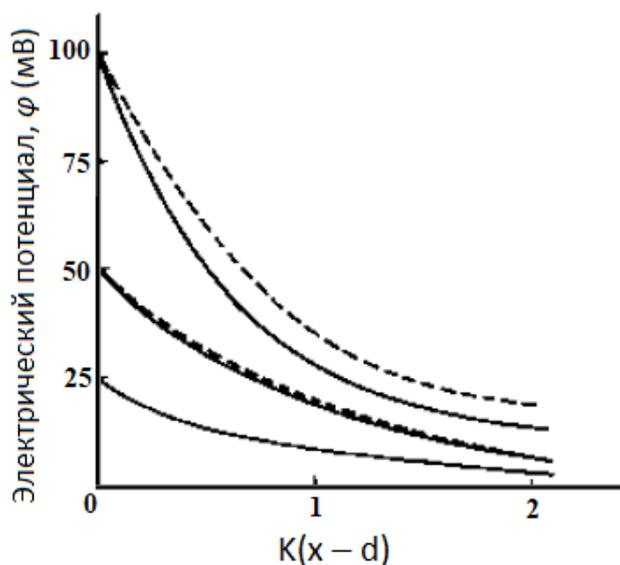


Рисунок 4.11. Сравнение результатов расчетов, полученных с использованием уравнений Дебая-Хюккеля и Гуи-Чепмена для потенциала  $\varphi$  в двойном электрическом слое. Уравнение Дебая-Хюккеля может использоваться с незначительной погрешностью до 50 мВ [3]

Более строгий анализ показывает, что двойной электрический слой состоит из компактного слоя (толщиной около нескольких молекулярных диаметров), называемого *слоем Штерна*, и более «размытого» диффузного слоя, называемого *слоем Гуи-Чепмена*.

Электрический потенциал в слое Гуи-Чепмена экспоненциально снижается с увеличением расстояния согласно уравнению (4.36) или (4.37), в слое Штерна снижение не такое резкое (рисунок 4.12). Данное уточнение в теории двойного слоя в дальнейшем не будет рассматриваться в этой книге.

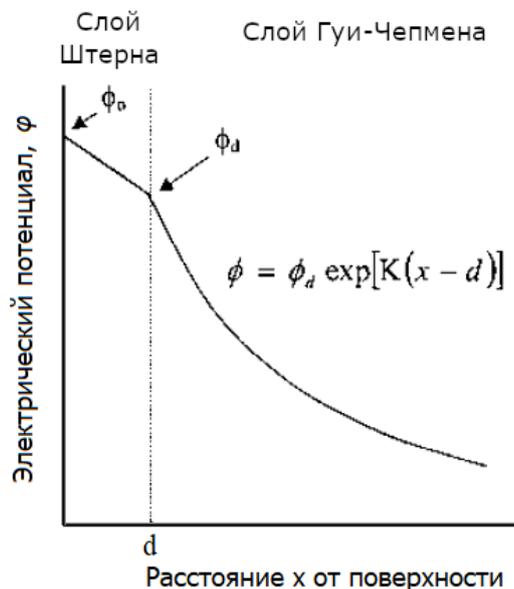


Рисунок 4.12. Двойной электрический слой состоит из компактного слоя Штерна и более «размытого» диффузного слоя Гуи-Чепмена

#### 4.5.4. Поверхностный заряд

Для соблюдения условия электронейтральности, плотность поверхностного заряда (значение заряда на единицу площади) должна быть равна интегральной плотности заряда в растворе; то есть:

$$\sigma_0 = - \int_0^{\infty} \rho dx, \quad (4.38)$$

подставляя  $\rho$  из (4.27), получаем

$$\sigma_0 = \int_0^{\infty} \varepsilon \varepsilon_0 \nabla^2 \varphi(x) dx = \left( \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d\varphi}{dx} \right)_0^{\infty} = -\varepsilon \varepsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}. \quad (4.39)$$

Интегрирование уравнения (4.31) дает:

$$\left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} = - \left( \frac{8RTc}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2} \sinh \left( \frac{zF\varphi_0}{2RT} \right). \quad (4.40)$$

Подставляя (4.40) в уравнение (4.39), получим:

$$\sigma_0 = (8\varepsilon \varepsilon_0 RTc)^{1/2} \sinh \left( \frac{zF\varphi_0}{2RT} \right). \quad (4.41)$$

При небольшом значении поверхностного потенциала (в приближении Дебая-Хюккеля), уравнение (4.41) приобретает вид:

$$\sigma_0 = \varepsilon \varepsilon_0 K \varphi_0. \quad (4.42)$$

Как известно, электрическая емкость определяется как отношение заряда к напряжению, а для конденсатора с параллельными пластинами емкость равна  $\epsilon\epsilon_0/t$ , где  $t$  – расстояние между пластинами. Таким образом, в соответствии с уравнением (4.42) двойной электрический слой можно рассматривать как конденсатор с параллельными пластинами толщиной  $1/K$ .

#### 4.5.5. Отталкивание между двумя двойными слоями

Две коллоидные частицы начнут взаимодействовать, как только их двойные слои начнут перекрываться. Рассмотрим простейший случай двух параллельных поверхностей, погруженных в электролит и находящихся на расстоянии  $h$  друг от друга. Вид зависимости электрического потенциала от расстояния в этом случае состоит из двух симметричных кривых, напоминающих кривые, показанные на рисунке 4.10б, а суммарный потенциал в первом приближении можно принять равным сумме потенциалов (рисунок 4.13а). Когда расстояние  $h$  уменьшается (рисунок 4.13б), перекрытие двойных слоев вызывает увеличение потенциала, что приводит к появлению силы отталкивания, которая противодействует дальнейшему сближению поверхностей.



Рисунок 4.13. Электрический потенциал в растворе электролита между двумя параллельными поверхностями, разделенными большим расстоянием (а) малым расстоянием (б).

В случае, когда расстояние между поверхностями уменьшается, потенциал увеличивается, что приводит к отталкиванию поверхностей

Общая теория взаимодействия между двойными электрическими слоями известна как теория ДЛФО (Дерягина, Ландау, Фервея и Овербека). Она описывает диффузный слой Гуи-Чепмена. Если рассмотреть частицы как две параллельные поверхности, их взаимное отталкивание может быть оценено довольно простым методом, называемым *методом сил Ленгмюра*. Взаимодействие между частицами может быть проанализировано с точки зрения силы отталкивания или потенциальной энергии отталкивания (то есть работы, проделанной при переносе частиц от бесконечности на желаемое расстояние друг от друга). Для оценки взаимодействия частиц чаще используют потенциальную энергию отталкивания.

Концентрация ионов в равноудаленной точке между двумя заряженными поверхностями (в точке А на рисунке 4.14) будет выше, чем вдали от поверхностей (в точке В). Повышенная концентрация ионов вызывает избыточное осмотическое давление  $\Pi$ , которое отталкивает поверхности. Избыточное осмотическое давление в точке А определяется выражением [1]:

$$\Pi = 2RTc \left[ \cosh \left( \frac{zF\varphi_m}{RT} \right) - 1 \right], \quad (4.43)$$

где  $\varphi_m$  – суммарный электростатический потенциал в точке А, возникающий из-за перекрытия двойных электрических слоев.

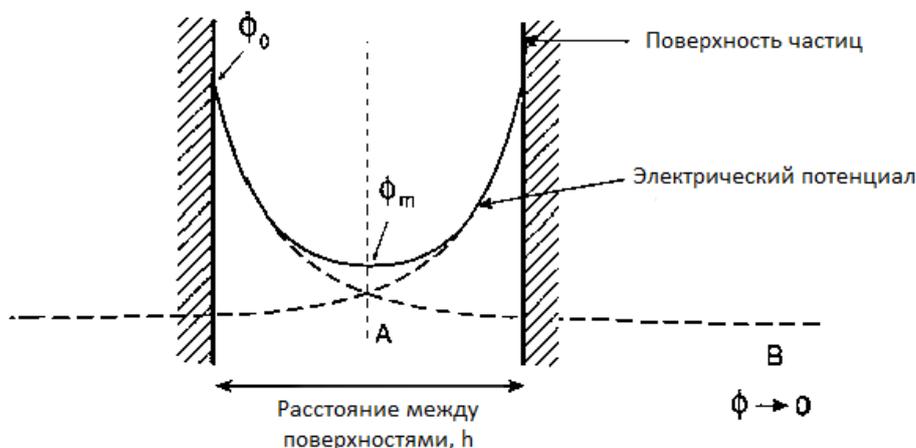


Рисунок 4.14. Перекрытие двойных электрических слоев параллельных поверхностей приводит к увеличению концентрации ионов. Осмотическое давление, возникающее в результате повышения концентрации, способствует отталкиванию поверхностей

На больших расстояниях  $h$  суммарный потенциал практически аддитивен, поэтому:

$$\varphi_m = 2\varphi, \quad (4.44)$$

где  $\varphi$  – потенциал изолированного двойного слоя в точке А.

В случае, когда  $\varphi_m$  мало, то есть  $zF\varphi_m \ll RT$ , уравнение (4.43) сводится к виду:

$$\Pi = \frac{cz^2F^2\varphi_m^2}{RT}. \quad (4.45)$$

При небольшом значении поверхностного потенциала  $\varphi_0$  можно использовать приближение Дебая-Хюккеля:

$$\varphi = \varphi_0 \exp \left( -\frac{Kh}{2} \right). \quad (4.46)$$

Потенциальная энергия отталкивания  $V_R$  между заряженными поверхностями на расстоянии  $h$  – это работа, совершенная при переносе поверхностей из  $\infty$  на расстояние  $h$ , таким образом:

$$V_R = \int_h^\infty \Pi dh. \quad (4.47)$$

Используя уравнения (4.44) - (4.46) и проводя интегрирование, получим:

$$V_R = 2\varepsilon\varepsilon_0 K \varphi_0^2 \exp(-Kh). \quad (4.48)$$

Уравнение (4.48) справедливо для небольших значений поверхностного потенциала  $\varphi_0$  и для больших расстояний, когда пластины взаимодействуют в условиях постоянного потенциала или постоянного заряда.

В случае больших значений  $\varphi_0$  следует использовать уравнение Гуи-Чепмена (уравнение (4.37)). Используя уравнение 4.45 (справедливое для малых  $\varphi_m$ ) и интегрируя, получим:

$$V_R = 2\varepsilon\varepsilon_0K \left( \frac{4RT\gamma}{zF} \right)^2 \exp(-Kh), \quad (4.49)$$

где  $\gamma$  определяется выражением:

$$\gamma = \tanh \left( \frac{zF\varphi_0}{4RT} \right). \quad (4.50)$$

Для двух сферических частиц радиуса  $a$  на расстоянии  $h$  друг от друга (см. рисунок 4.3в), когда двойной слой вокруг частиц очень большой ( $K_a < 5$ ),  $V_R$  можно приблизительно выразить как [2]:

$$V_R \approx 2\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0^2 \exp(-Kh). \quad (4.51)$$

Уравнение (4.51) справедливо для малых значений  $\varphi_0$  и для постоянного потенциала или постоянного заряда. Для больших значений  $K_a$  ( $>10$ ) и для низких  $\varphi_0$  величина  $V_R$  определяется следующим образом:

$$V_R = 2\pi a \varepsilon \varepsilon_0 \varphi_0^2 \ln[1 + \exp(-Kh)]. \quad (4.52)$$

#### 4.5.6. Стабильность электростатически стабилизированных коллоидов

Рассмотрим процесс сближения двух коллоидных частиц. Когда двойные слои начинают перекрываться, результирующее отталкивание противодействует притяжению, вызванному силами Ван-дер-Ваальса. При этом общая потенциальная энергия  $V_T$  определяется как:

$$V_T = V_A + V_R. \quad (4.53)$$

Будем считать, что потенциалы отталкивания положительны, а потенциалы притяжения отрицательны. Тогда  $V_A$  для Ван-дер-Ваальсового притяжения и  $V_R$  для отталкивания двойного слоя можно отобразить в виде, показанном схематически на рисунке 4.15.

Результирующая кривая для полной энергии  $V_T$  имеет глубокий минимум в точке  $M_1$ , приблизительно соответствующий точке контакта частиц, вторичный минимум в точке  $M_2$  и максимум между  $M_1$  и  $M_2$ . Две частицы, первоначально находящиеся далеко друг от друга и сблизившиеся на расстояние, соответствующее точке  $M_2$ , не смогут удалиться друг от друга, если их тепловая энергия ( $kT$ ) будет мала по сравнению с глубиной минимума  $M_2$ . Это приведет к флокуляции, вызывающей образование осадка из свободно упакованных частиц. Диспергирование такого коллоида (разделение частиц) может быть достигнуто путем нагрева (увеличения  $kT$ ), изменения концентрации электролита для увеличения силы отталкивания двойного слоя или комбинацией этих двух способов. Этот процесс рестаблизации флокулированной суспензии называется *пентизацией*.

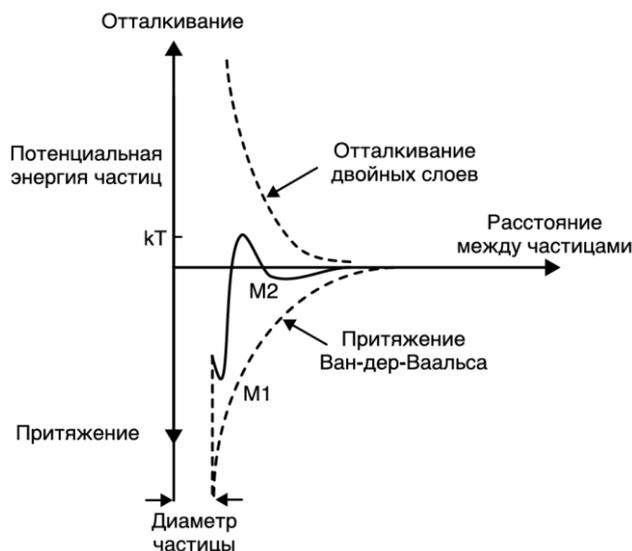


Рисунок 4.15. Общая потенциальная энергия между двумя частицами в жидкости, возникающая в результате эффекта притяжения Ван-дер-Ваальса и отталкивания двойного слоя

На практике результирующая кривая  $V_T$  зависит от относительных величин  $V_A$  и  $V_R$ . Для заданной системы (например, суспензии частиц  $Al_2O_3$  в воде)  $V_A$  приблизительно постоянно, но  $V_R$  можно существенно изменить путем варьирования концентрации и валентности ионов в растворе (см. уравнение (4.51)). Эти два параметра обеспечивают возможность контроля стабильности коллоида.

На рисунке 4.16 приведено обобщение четырех основных типов кривых  $V_T$ . На кривой А отталкивание слабое, и она существенно не отличается от кривой, описывающей притяжение Ван-дер-Ваальса. Частицы притягиваются друг к другу и достигают равновесия в первичном минимуме  $M_1$ . Образуется осадок, состоящий из кластеров частиц, соединённых между собой. Это явление называется *коагуляцией*. При *коагуляции* частицы прочно соединены, в отличие от *флокуляции*, при которой частицы свободно удерживаются вместе на относительно больших расстояниях.

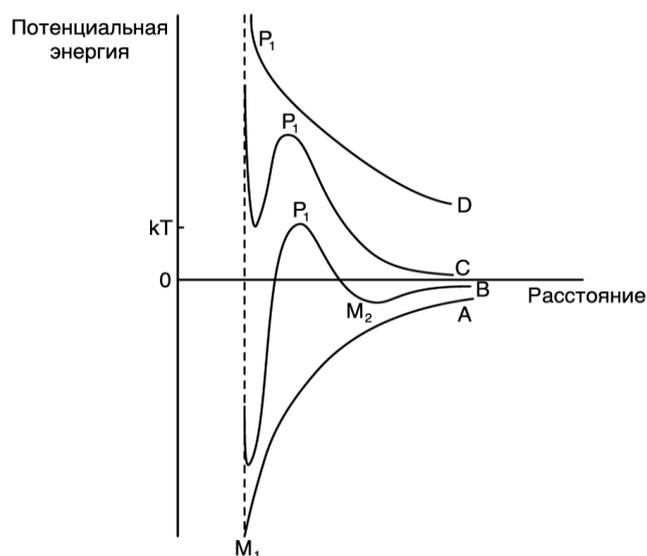


Рисунок 4.16. Четыре примера результирующей потенциальной энергии между двумя частицами. Отталкивание между частицами увеличивается при переходе от кривой А к кривой D

При увеличении силы отталкивания (кривая В), появляется вторичный минимум  $M_2$ . Поскольку значение минимума  $M_2$  меньше значения  $kT$ , то флокуляция наблюдаться не будет. Однако, поскольку высота максимума  $P_1$  сравнима с величиной  $kT$ , то частицы могут преодолеть энергию  $P_1$  и попасть в первичный минимум  $M_1$ . В результате произойдет необратимая коагуляция, потому что глубина  $M_1$  намного больше, чем величина  $kT$ .

При дальнейшем увеличении силы отталкивания двойного слоя (кривая С), ее величина становится настолько большой, что вторичного минимума  $M_2$  не наблюдается. Кроме того, высота максимума  $P_1$  оказывается намного больше, чем  $kT$ , так что частицы практически не имеют шансов преодолеть этот энергетический барьер. Следовательно, кривая С соответствует возникновению стабильного коллоида.

Наконец, в случае, когда притяжение становится намного меньше, чем отталкивание для любых расстояний между частицами, на кривой пропадает минимум (кривая D). В этих условиях будет наблюдаться образование чрезвычайно стабильного коллоида, но сильное отталкивание будет ограничивать максимальную концентрацию частиц в суспензии. Добавление соли может привести к снижению размера двойного слоя и снижению вязкости суспензии.

Некоторые общие черты теории ДЛФО были подтверждены [31] прямым измерением поверхностных сил между двумя сапфировыми пластинками, погруженными в водный раствор NaCl при значениях pH от 6,7 до 11 [32]. Измерения двойного электрического слоя и сил Ван-дер-Ваальса соответствовали теоретическим предсказаниям.

#### 4.5.7. Кинетика флокуляции

Флокуляция является кинетическим процессом, и скорость, с которой коллоидная суспензия флокулирует, представляет собой одну из ее наиболее важных характеристик. Смолуховский (1917) выявил различие между *быстрой* и *медленной флокуляцией* и разработал теорию, основанную на скорости столкновения между частицами [2]. Считается, что быстрая флокуляция происходит при отсутствии потенциального барьера  $M_2$  и ограничивается только скоростью диффузии частиц друг к другу. Время флокуляции, обозначаемое как время  $t_{1/2}$ , необходимое для уменьшения количества частиц на половину исходного значения, определяется как:

$$t_{1/2} = \frac{3\eta}{4kTn_0}, \quad (4.54)$$

где  $\eta$  – вязкость жидкости,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, а  $n_0$  – концентрация частиц (число частиц, приходящихся на единицу объема).

Для частиц радиуса  $a$ , находящихся в воде, уравнение (4.54) приобретает вид:

$$t_{1/2} \approx \frac{2 \times 10^{11}}{n_0} \text{ секунд}, \quad (4.55)$$

где  $n_0$  выражается в единицах количества частиц на  $\text{см}^3$ .

Объемная доля частиц  $f$  связана с концентрацией  $n_0$  соотношением  $n_0 = f/(4\pi a^3/3)$ , поэтому уравнение (4.55) можно записать в виде:

$$t_{1/2} \approx \frac{a^3}{f} \text{ секунд,} \quad (4.56)$$

где  $a$  – радиус частиц, выраженный в микронах (мкм).

Для медленной флокуляции при наличии потенциального барьера  $M_2$  справедливо следующее выражение:

$$R_s = \frac{R_f}{W}, \quad (4.57)$$

где  $R_s$  и  $R_f$  – скорости медленной и быстрой флокуляции, соответственно, а  $W$  – коэффициент, известный как *коэффициент устойчивости*.

Для потенциальной энергии отталкивания с максимальным значением  $V_{\max}$  коэффициент устойчивости определяется выражением:

$$W = \frac{1}{2Ka} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right), \quad (4.58)$$

из этого следует, что *коэффициент устойчивости*  $W$  экспоненциально зависит от  $V_{\max}$  и линейно от нормированной толщины двойного слоя  $(Ka)^{-1}$ .

## 4.5.8. Электрокинетические явления

Электрокинетические явления представляют собой связанные эффекты движения и электрического поля. При прикладывании электрического поля к коллоидной суспензии, частицы движутся со скоростью, пропорциональной напряженности приложенного поля. Такое движение частиц в коллоиде называется *электрофорезом*. Это ценный источник информации о знаке и величине заряда и о потенциале, связанном с двойным слоем. Измеренный потенциал, называемый  $\zeta$ -потенциалом, является важным ориентиром для определения устойчивости лиофобных коллоидов [25]. Наиболее широко используемым методом измерения  $\zeta$ -потенциала является метод микроэлектрофореза, при котором движение отдельных частиц отслеживается в микроскоп. Обычно в данном подходе используются очень разбавленные суспензии. Однако современное контрольно-измерительное оборудование обеспечивает автоматические, быстрые измерения при исследовании концентрированных суспензий.

### 4.5.8.1. Метод электрофореза

Схема устройства для исследования электрофореза частиц показана на рисунке 4.17. Суспензия помещается в ячейку, и напряжение постоянного тока  $V$  подается на два электрода на фиксированном расстоянии  $l$  друг от друга. Знак заряда частицы определяется непосредственно, поскольку он противоположен знаку электрода, к которому движется частица. Скорость частиц измеряется с помощью микроскопа, а скорость на единицу напряженности поля (электрофоретическая подвижность) используется для определения  $\zeta$ -потенциала и поверхностного заряда.

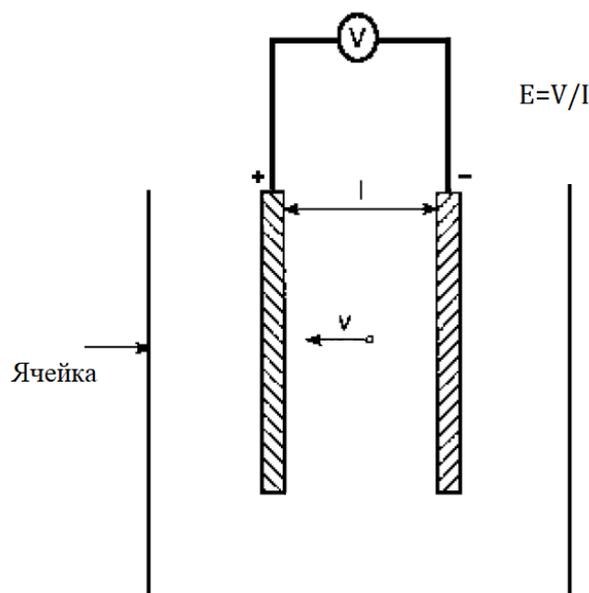


Рисунок 4.17. Схема ячейки для электрофореза частиц

Частица с зарядом  $q$  в электрическом поле  $E$  испытывает воздействие силы, направленной к противоположно заряженному электроду, определяемое следующим образом:

$$F = qE. \quad (4.59)$$

В вязкой среде конечная скорость  $v$  достигается быстро, поэтому для определения величины силы, действующей на частицу, может быть использован закон Стокса:

$$F = 6\pi\eta av, \quad (4.60)$$

где  $\eta$  – вязкость среды,  $a$  – радиус частицы.

Из этих двух уравнений получается выражение для электрофоретической подвижности:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{q}{6\pi\eta a}. \quad (4.61)$$

Для частиц в разбавленном растворе электролита (то есть для  $Ka < 0,1$ ) потенциал на поверхности частицы можно принять равным потенциалу изолированной частицы, то есть:

$$\zeta = \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a}. \quad (4.62)$$

Выражая величину  $q$  из уравнения (4.61) и подставляя ее в (4.62), получим:

$$u = \frac{2\epsilon\epsilon_0\zeta}{3\eta}. \quad (4.63)$$

Для концентрированных растворов электролитов ( $Ka > 200$ ) можно использовать уравнение Гельмгольца-Смолуховского:

$$u = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta} \quad (4.64)$$

Для значений  $Ka$  от 0,1 до 200 применяется уравнение Генри:

$$u = \frac{2\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{3\eta} [1 + f(Ka)], \quad (4.65)$$

где  $f(Ka)$  имеет следующие значения

$Ka$	0	0,1	1	5	10	50	100	$\infty$
$f(Ka)$	0	0,0001	0,027	0,16	0,239	0,424	0,458	0,5

#### 4.5.8.2. Значимость $\zeta$ – потенциала

Дзета-потенциал, определенный по электрофоретической подвижности, представляет собой потенциал на поверхности электрокинетической единицы, движущейся через раствор. Он не является потенциалом на поверхности частицы, но соответствует заряду условной поверхности, удаленной от поверхности частицы, по крайней мере, на один гидратированный радиус противоиона (иногда называемый плоскостью сдвига).  $\zeta$ -потенциал близок к потенциалу Штерна ( $\varphi_d$  на рисунке 4.12). Тем не менее  $\zeta$ -потенциал подходит для изучения эффектов, зависящих от двойного диффузного слоя (например, связанного с ним отталкивания) при условии введения разумного предположения о расстоянии от поверхности частицы, на котором измерен  $\zeta$ -потенциал.

Поверхностный заряд, рассчитанный из величины  $\zeta$ -потенциала, является зарядом в пределах поверхности сдвига. Если предполагается, что поверхность частицы плоская, плотность поверхностного заряда  $\sigma_d$  можно приблизительно определить из уравнений (4.41) или (4.42). Поскольку  $\zeta$ -потенциал и  $\sigma_d$  зависят только от свойств поверхности и распределения заряда в двойном электрическом слое, они не зависят от размера частиц.

Характерные зависимости электрофоретической подвижности и плотности поверхностного заряда  $TiO_2$  (рутила) от рН в водных растворах нитрата калия [33] приведены на рисунке 4.18. Значение  $\zeta$ -потенциала пропорционально подвижности и будет аналогично изменяться с изменением рН. Для многих оксидов значения  $\zeta$ -потенциала, определяемые по подвижности, обычно находятся в диапазоне от +100 до -100 мВ.

$\zeta$ -потенциал играет важную роль, поскольку широко используется в качестве меры устойчивости коллоидных суспензий. Суспензии, приготовленные при значениях рН, близких к изоэлектрической точке (ИЭТ), могут довольно быстро флокулировать, поскольку отталкивания может быть недостаточно для преодоления притяжения Ван-дер-Ваальса. Вдали от ИЭТ следует ожидать, что скорость флокуляции будет ниже. На практике, для обеспечения стабильности, суспензии часто готовят при величинах рН, соответствующих значениям в области плато на кривой  $\zeta$ -потенциала или кривой электрофоретической подвижности. Для данных, показанных на рисунке 4.18, они соответствуют значениям рН <5 или рН >7.

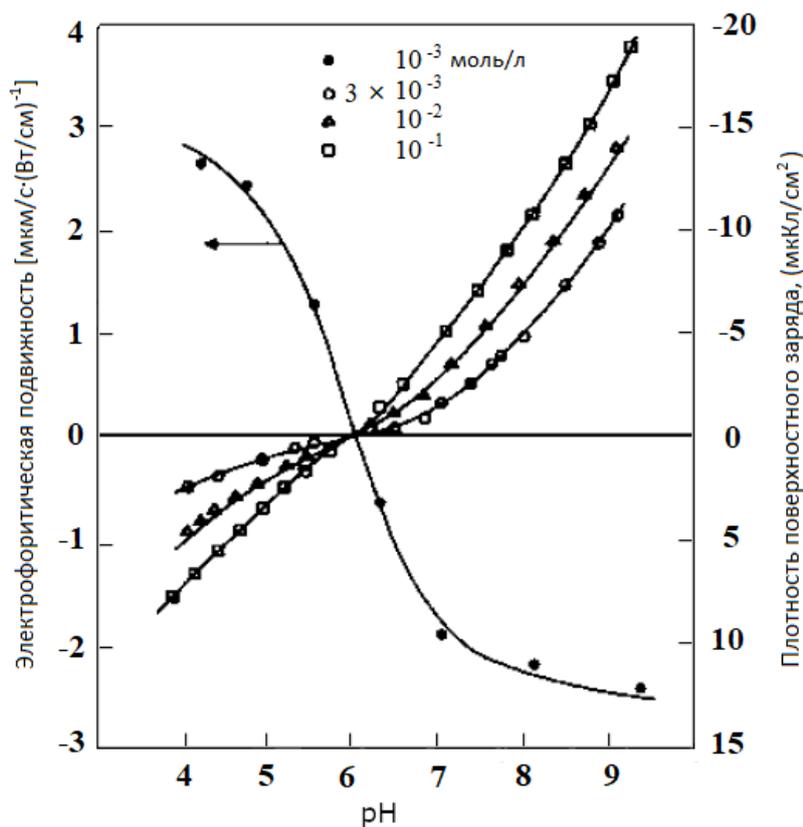


Рисунок 4.18. Плотность поверхностного заряда и электрофоретическая подвижность как функции рН для рутила в водных растворах нитрата калия [33]

#### 4.6. СТЕРИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ

*Стерическая стабилизация* – это термин, используемый для описания стабилизации коллоидных частиц, возникающей в результате взаимодействия между незаряженными полимерными цепями, адсорбированными на поверхности частиц (рисунок 4.4б). Взаимодействия между полимерными цепями принципиально отличаются от взаимодействий между заряженными ионами при электростатической стабилизации и определяются конфигурационной энтропией цепей. Стерическая стабилизация обычно наблюдается в суспензиях с органическими жидкостями, но она также может наблюдаться и при использовании водных растворителей. Используемая на протяжении уже более 4500 лет с тех пор, как египтяне применили этот принцип для производства чернил для письма на папирусе, стерическая стабилизация сегодня применяется в широком спектре промышленных продуктов, таких как краски, чернила, покрытия и фармацевтические препараты. В керамической технологии она широко используется для производства стабильных суспензий для шликерного литья и литья лент.

Стерическая стабилизация подробно описана Неппером в учебнике [34] и более кратко в обзорной статье [35]. Для эффективной стабилизации адсорбированные полимерные цепи должны быть хорошо закреплены на поверхностях частиц, чтобы минимизировать риск десорбции, а адсорбированный слой должен быть довольно толстым, чтобы обеспечить достаточное отталкивание частиц при сближении.

### 4.6.1. Адсорбция полимеров из раствора

Полимерные цепи, находящиеся в жидкой среде, могут принимать различные конфигурации, и в условиях теплового равновесия это приводит к значительному вкладу конфигурационной энтропии в их свободную энергию [36]. Из-за взаимного Ван-дер-Ваальсового притяжения между мономерными звеньями цепь стремится свернуться в небольшой сплошной шар, однако этому процессу препятствует уменьшение конфигурационной энтропии. По этой причине полимерные цепи в растворе принимают структуру комка (спирали) случайной формы (рисунок 4.19). Точное вычисление диаметра такой спирали является задачей очень сложной, в связи с чем принято считать, что его величина соответствует среднеквадратичному расстоянию между концами полимерной цепи  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ , определяемому как:

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = l\sqrt{N}, \quad (4.66)$$

где  $l$  – длина сегмента (мономерной единицы), а  $N$  – число единиц в цепи (то есть степень полимеризации).

Таким образом, для  $l \approx 0,1$  нм и  $N \approx 10^4$  значение  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  будет составлять  $\sim 10$  нм.

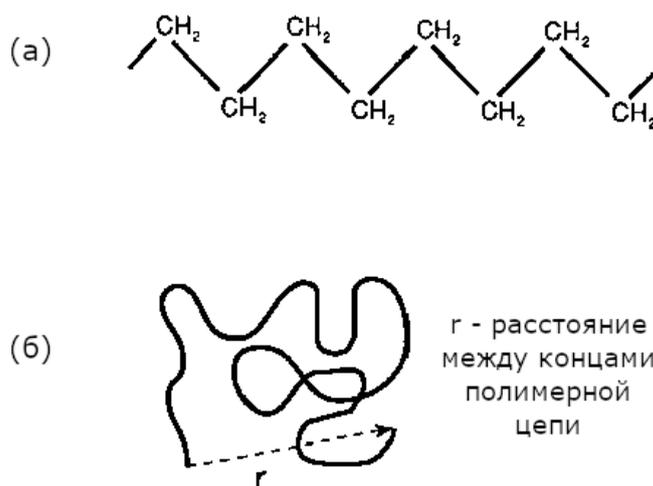


Рисунок 4.19. Две конфигурации полимерной цепи: (а) растянутая цепь (б) спиральная цепь в растворе с расстоянием между концами полимерной цепи  $r$

Гомополимеры, такие как полистирол и полиэтиленоксид (полиэтиленгликоль), состоящие из одного типа мономера в полимерной цепи, физически адсорбируются на поверхностях частиц слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Отдельные сегменты мономера слабо притягиваются к поверхности частицы, но большое количество сегментов может контактировать с поверхностью в любой момент времени, так что энергия прилипания каждой цепи будет намного больше, чем ее тепловая энергия ( $\approx kT$ , где  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – абсолютная температура). Результатом взаимодействия является необратимая адсорбция полимера на поверхности частиц. В этих условиях цепь адсорбированного полимера принимает форму, отличную от формы случайно спирали, но имеет аналогичный характерный размер, когда «череда» адсорбированных сегментов выступает в качестве точек закрепления между «петлями» и «хвостами» сегментов цепи, остающихся в растворе (рисунок 4.20а). Сильное сегментарное притяжение к поверхности частицы нежелательно, поскольку оно приводит к образованию сжатой в пространстве формы полимера.

Стерическая стабилизация адсорбированными гомополимерами характеризуется противоречивыми требованиями, согласно которым жидкость должна являться как плохим растворителем для обеспечения сильной адсорбции, так и хорошим растворителем для придания сильного отталкивания при перекрытии адсорбированных полимерных цепей. При низких концентрациях полимера отдельная полимерная цепь может одновременно адсорбироваться на двух (или более) поверхностях, что приводит к притяжению, известному как *мостиковая флокуляция* (см. раздел 4.6.4).

Более эффективный подход заключается в использовании полимерных цепей, состоящих из двух частей (привитых или блок-сополимеров). На рисунках 4.20б и 4.20в показаны эти два типа сополимеров, в которых одна часть является условно нерастворимой и закрепляется (химически или физически) на поверхности частиц, а другая растворима в жидкости и уходит в жидкость своими «хвостами» [37]. Общеизвестными примерами блок-сополимеров, используемых в органических растворителях (например, в толуоле) являются поли(винилпирролидон)/полистирол (ПВП/ПС) или поли(этиленоксид)/полистирол (ПЭО/ПС).

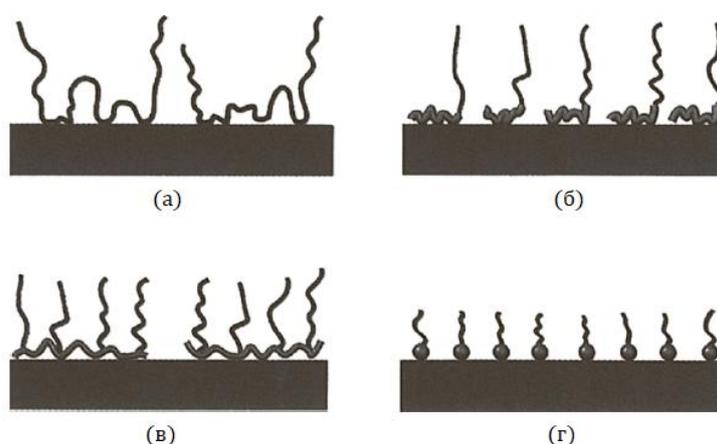


Рисунок 4.20. Схематическое изображение формы адсорбированного полимера на поверхности керамики в зависимости от химической структуры и состава: (а) гомополимер, состоящий из «череды» адсорбированных сегментов, «петель» и «хвостов»; (б) блок-сополимер, состоящий из короткого закрепленного блока и блока с удлиненной цепью; (в) сополимер, состоящий из расширенных сегментов, прикрепленных к закрепленной основной цепи; и (г) полимер с короткой цепью (поверхностно-активное вещество (ПАВ)), состоящий из закрепляющей функциональной головной группы и удлиненного «хвоста» [37]

Включение одной полярной группы в конец полимерной цепи может способствовать усилению сцепления с поверхностью частиц путем образования водородных связей (в водных растворителях) или координационных связей (в водных или неводных растворителях). Полезным способом описания полярных взаимодействий является кислотно-основная концепция Льюиса или более общая донорно-акцепторная концепция [38]. В первоначальном виде концепции кислота Льюиса определяется как вещество, способное принимать электронную пару от другого соединения, а основание Льюиса – это вещество, способное отдавать электронную пару. Например, основная функциональная группа присоединяется к кислотным функциональным центрам на поверхности частицы, в то время как кислотная функциональная группа присоединяется к основной функциональной группе. В результате образуется щеткоподобная структура, в которой полимер крепится к поверхности концевой группой, в то время как неадсорбированная часть цепи продолжает находиться в жидкой среде (рисунок 4.20г). Примером такого поверхностно-активного вещества является полиизобутилен сукцинамид (OLOA-1200), один из наиболее широко используемых дисперсантов в неводных растворителях, в котором атом азота в основной сукцинамидной группе может образовывать координационную связь с кислотным центром Льюиса (например, с электронно-дефицитным атомом металла) на поверхности частицы (см. главу 6).

Другим способом достижения сильного сцепления является химическое взаимодействие полимерной цепи с поверхностью частицы через функциональные группы, которые реагируют со специфическими группами поверхности [39, 40]. Примером является взаимодействие поверхностных гидроксильных групп с хлорсилановыми или алкоксилановыми группами полимеров. Как показано на рисунке 4.21, это может быть оксид кремния и полимерная молекула с концевыми силановыми группами.

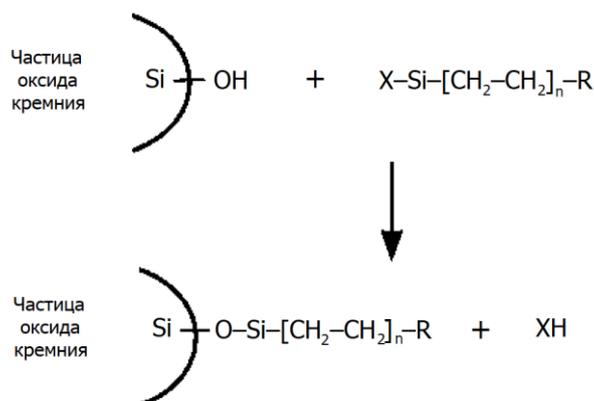


Рисунок 4.21. Схематическое изображение образования химически связанной полимерной цепи на поверхности оксидной частицы (например, SiO<sub>2</sub>)

#### 4.6.2. Происхождение стерической стабилизации

Рассмотрим, что происходит, когда две частицы, покрытые полимерными молекулами, попадают в диапазон влияния друг друга (рисунок 4.22а). Полимерные цепи начинают взаимодействовать, когда расстояние между частицами равно  $2L$ , где  $L$  – толщина адсорбированного полимерного слоя (см. рисунок 4.20). Для гомополимера с длинной цепью  $L \approx \langle r^2 \rangle^{1/2}$ .

При межчастичном расстоянии между  $L$  и  $2L$  (рисунок 4.22б) полимерные цепи могут перекрываться. Концентрация полимера увеличивается в области перекрывания, и в некоторых растворителях это может привести к отталкиванию. Считается, что отталкивание возникает из-за эффекта смещения (или, скорее, расслоения) в связи с необходимостью «избегания» цепями полимера других цепей в области повышенной концентрации.

Отталкивание также может рассматриваться как процесс, вызванный повышением осмотического давления (то есть вследствие повышенной концентрации в области взаимопроникновения/перекрывания), и иногда описывается в этих терминах.

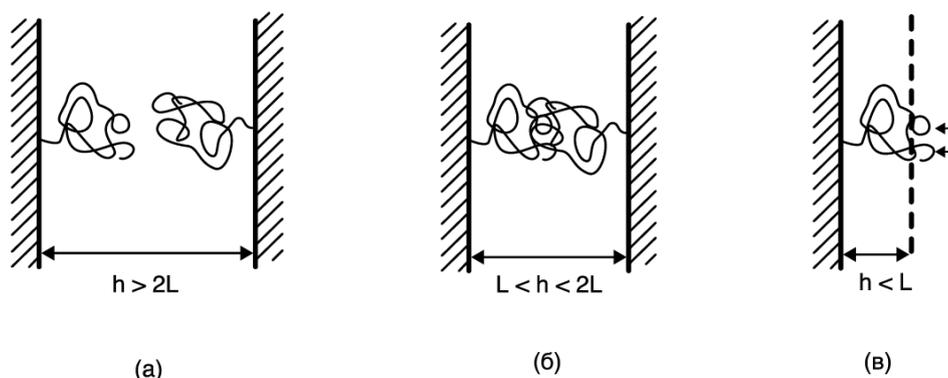


Рисунок 4.22. Диапазон стерического отталкивания при полимерной стабилизации.

- (а) Отсутствует взаимопроникновение для больших расстояний. (б) Частицы находятся достаточно близко друг к другу, взаимопроникновение цепей приводит к отталкиванию в «хороших» растворителях или притяжению в «плохих» растворителях. (в) При небольших расстояниях сжатие цепей всегда приводит к их отталкиванию

В некоторых растворителях, как это будет показано ниже, взаимное перекрытие слоев приводит к притяжению, вызывая тем самым флокуляцию. По мере того, как расстояние между частицами уменьшается до величины, меньшей  $L$  (рисунок 4.22в), происходит не только перекрытие, но и сжатие цепи полимера на одной частице под действием жесткой поверхности другой частицы. Это сжатие создает упругий вклад в стабилизацию, которая всегда противостоит флокуляции. Упругий вклад в отталкивание иногда описывается как энтропийный эффект (изменение конфигурационной энтропии) или эффект ограничения объема. При сокращении расстояния между цепями возникают области пространства, которые больше не доступны для данной цепи. Количество возможных конфигураций цепи сокращается, что приводит к снижению энтропии. Это снижение определяется уравнением Больцмана:

$$\Delta S = kLn\Omega, \quad (4.67)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана и  $\Omega$  – уменьшение числа конфигураций полимерной цепи.

Изменение свободной энергии ( $G_{en}$ ) из-за снижения энтропии равно:

$$\Delta G_{en} = -T\Delta S, \quad (4.68)$$

где  $T$  – абсолютная температура, а величина  $\Delta G_{en}$  всегда положительна (потому что  $\Delta S$  отрицательно), что эквивалентно отталкиванию.

Подводя итог на этой стадии, можно сказать, что взаимодействия между адсорбированными полимерными цепями можно разделить на (1) эффект смешения, который вызывает либо отталкивание, либо притяжение, и (2) упругий эффект, который всегда вызывает отталкивание (таблица 4.4). Эффект смешения также описывается как осмотический эффект, тогда как упругий эффект описывается как энтропийный эффект или эффект ограничения объема. Свободная энергия полимерного взаимодействия может быть записана как:

$$\Delta G_{steric} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{elastic}, \quad (4.69)$$

где  $\Delta G_{mix}$  и  $\Delta G_{elastic}$  – изменение свободной энергии из-за эффекта смешения и упругого эффекта, соответственно.

Таблица 4.4

**Взаимодействия между адсорбированными полимерными цепями при стерической стабилизации**

Взаимодействие	Характер действия
Эффект смешения (осмотический эффект)	Отталкивание (хороший растворитель) Притяжение (плохой растворитель)
Упругий эффект (энтропийный или эффект ограничения объема)	Отталкивание (всегда)

### 4.6.3. Влияние растворителя и температуры

Основное различие между электростатической и стерической стабилизацией заключается в значительном влиянии растворителя и температуры на стерическую стабилизацию. Как было показано выше, перекрытие полимерных цепей вызывает эффект смешения. При определенной температуре, называемой тета- температурой ( $\Theta$ -температурой), перекрытие полимерных цепей не приводит к изменению свободной энергии смешения ( $\Delta G_{mix} = 0$ ), и система полимер-растворитель ведет себя как идеальный раствор. В этом случае растворитель обозначается как  $\Theta$ -растворитель.

При температурах, превышающих  $\Theta$ -температуру, перекрытие полимерных цепей приводит к увеличению свободной энергии смешения ( $\Delta G_{\text{mix}} > 0$ ), то есть полимерные цепочки склонны в большей степени контактировать с растворителем, а не друг с другом. В этом случае растворитель называется *хорошим растворителем* (или считается лучше, чем  $\Theta$ -растворитель). Отталкивание между цепями приводит к стабильности суспензии. Ниже  $\Theta$ -температуры полимерные цепи в большей степени склонны контактировать друг с другом, а не с растворителем ( $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ ), и в этом случае растворитель называется *плохим растворителем* (или считается хуже, чем  $\Theta$ -растворитель). Притяжение между цепями может привести к флокуляции суспензии. Как схематически показано на рисунке 4.23, можно ожидать, что стабильность суспензии будет довольно сильно изменяться в пределах нескольких градусов вблизи  $\Theta$ -температуры для раствора полимера. На практике, для многих стерически стабилизированных суспензий температура, при которой стабильность резко изменяется (называемая *критической температурой флокуляции* (КТФ)), хорошо коррелирует с  $\Theta$ -температурой раствора (таблица 4.5).

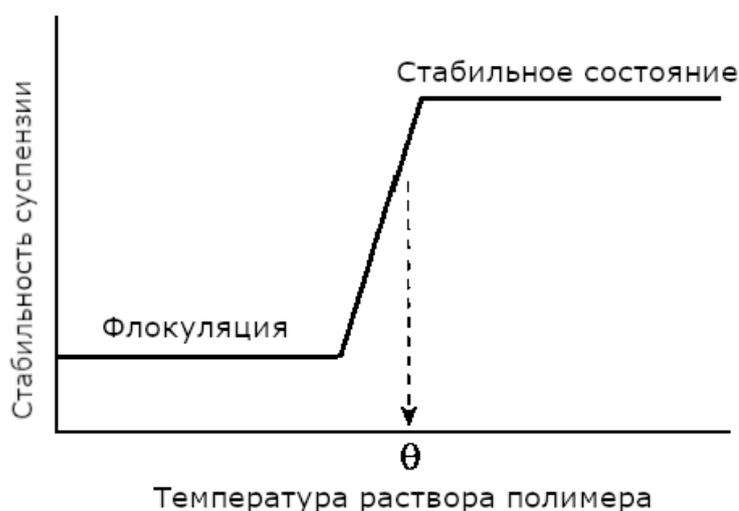


Рисунок 4.23. Схематическое представление стабильности суспензии как функции температуры раствора полимера. Стабильность резко меняется в пределах нескольких градусов вблизи  $\Theta$ -температуры раствора

Таблица 4.5

**Сравнение тета-температуры растворов стерических стабилизаторов с критическими температурами флокуляции (КТФ) суспензий**

Стабилизатор	Молекулярная масса	Дисперсионная среда	$\Theta$ (К)	КТФ (К)
Поли(этиленоксид)	10000	0,39 М $\text{MgSO}_4$	$315 \pm 3$	$318 \pm 2$
Поли(акриловая) кислота	51900	0,2 М $\text{HCl}$	$287 \pm 5$	$283 \pm 2$
Поли(виниловый) спирт	57000	2 М $\text{NaCl}$	$300 \pm 3$	$310 \pm 3$
Полиизобутилен	760000	2-метилбутан	318	327
Полиизобутилен	760000	циклопентан	461	455
Полистирол	110000	циклопентан	410	427
Полистирол	110000	циклопентан	280	293

#### 4.6.4. Стабильность стерически стабилизированных суспензий

Общая энергия взаимодействия  $V_T$  для стерически стабилизированных суспензий является суммой стерического взаимодействия  $\Delta G_{steric}$ , заданной уравнением (4.69), и Ван-дер-Ваальсовой энергией притяжения  $V_A$ ; то есть:

$$V_T = \Delta G_{steric} + V_A. \quad (4.70)$$

Неппер [34] дает теоретические выражения для  $\Delta G_{mix}$  и  $\Delta G_{elastic}$ . Для взаимодействий между адсорбированными гомополимерами в области  $L < h < 2L$  (см. рисунок 4.22), учитывая конфигурацию «череды» адсорбированных сегментов и «петель»,  $\Delta G_{mix}$  задается выражением (4.71) [41, 42]:

$$\Delta G_{mix} = \frac{32\pi akT}{5v_1} \frac{(\overline{\varphi_2^a})^2}{L^4} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(L - \frac{h}{2}\right)^6, \quad (4.71)$$

где  $a$  – радиус частицы,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\overline{\varphi_2^a}$  – средняя объемная доля сегментов (мономерных единиц) в адсорбированном слое (измеренная как  $\sim 0,37$ ),  $v_1$  – молярный объем растворителя,  $\chi$  – параметр Флори-Хаггинса ( $\chi > 0,5$  для плохого растворителя и  $\chi < 0,5$  для хорошего растворителя).

При меньших межчастичных расстояниях,  $h < L$ , плотность сегмента полимера предполагается однородной, а вклады от упругого и смешивающего взаимодействий определяются как:

$$\Delta G_{mix} = \frac{4\pi aL^2 kT}{v_1} (\overline{\varphi_2^a})^2 \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(\frac{h}{2L} - \frac{1}{4} - \ln \frac{h}{L}\right), \quad (4.72)$$

$$\Delta G_{elastic} = \frac{2\pi aL^2 kT \rho_2 \overline{\varphi_2^a}}{M_2^a} \left\{ \frac{h}{L} \ln \left[ \frac{h}{L} \left( \frac{3 - h/L}{2} \right)^2 \right] - 6 \ln \left( \frac{3 - h/L}{2} \right) + 3(1 - h/L) \right\}, \quad (4.73)$$

где  $\rho_2$  – плотность, а  $M_2^a$  – молекулярная масса адсорбированного полимера.

Энергия взаимодействия в стерически стабилизированных системах была измерена [43, 44] с использованием оборудования, описанного ранее. На рисунке 4.24 приведен график изменения  $V_T$  между поверхностями слюды в присутствии раствора полистирола в циклопентане. Степень полимеризации (то есть число сегментов в цепи) составляет  $2 \cdot 10^4$ , что соответствует значению  $\langle r^2 \rangle^{1/2} \approx 15$  нм. При отсутствии молекул полимера между поверхностями слюды существует притяжение, вызванное силами Ван-дер-Ваальса, и действующее на коротком расстоянии (кривая (а)). При покрытии малой части поверхности слюды полимерными цепями (кривая (б)) притяжение обусловлено появлением глубокой потенциальной ямы с минимумом на большем удалении от поверхности. При постепенном увеличении покрытия поверхности глубина ямы потенциальной энергии уменьшается, а диапазон отталкивания увеличивается (кривые (б) и (в)). В случае, когда достигается равновесное покрытие поверхностей слюды молекулами полимеров, их взаимодействие приводит к отталкиванию при любых расстояниях (кривая (г)).

Результаты, показанные на рисунке 4.24, служат иллюстрацией двух важных выводов. Во-первых, для стерической стабилизации Ван-дер-Ваальсово притяжение несущественно, особенно при достаточно высоком покрытии поверхностей полимерами; и, во-вторых, очень значимо покрытие поверхности адсорбированными полимерными цепями. В некоторых случаях неполное покрытие поверхности может даже привести к флокуляции. Флокуляция наблюдается, когда на поверхности частиц имеются незанятые

места, подходящие для крепления гомополимеров, имеющих большое количество групп и склонность к взаимодействию с поверхностью частицы. В этом случае молекулы полимеров могут присоединиться и образовать мостики между соседними частицами. Этот тип флокуляции называется *мостиковой флокуляцией*. Как указывалось ранее, использование привитых или блок-сополимеров, или полимеров с функциональными концевыми группами может минимизировать этот эффект.

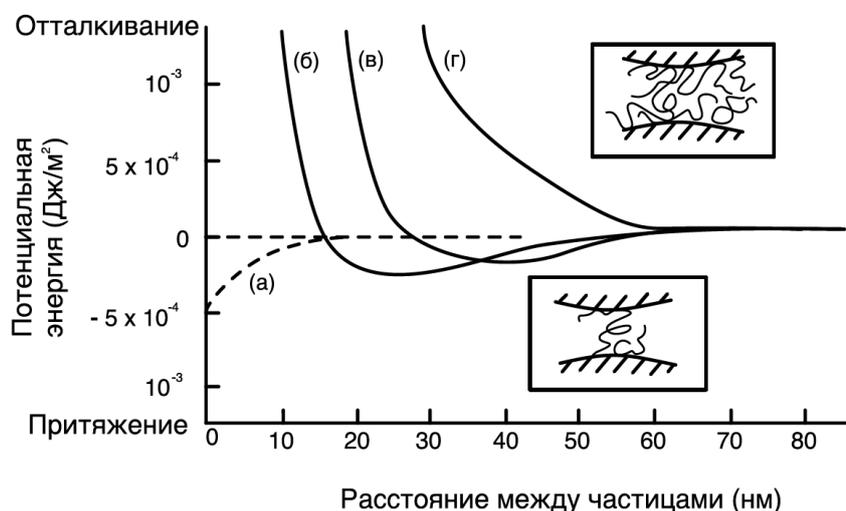


Рисунок 4.24. Энергия взаимодействия между поверхностями слюды в присутствии раствора полистирола в циклопентане. В отсутствие молекул полимера (а) возникает простое Ван-дер-Ваальсово притяжение. При малом покрытии поверхности преобладает мостиковая флокуляция (нижнее изображение). По мере того, как все больше молекул полимера адсорбируется (б) и (в), стерическое отталкивание противодействует притяжению до тех пор, пока при значительном покрытии поверхности (г) взаимодействие не будет приводить к отталкиванию на всех расстояниях [43]

#### 4.6.5. Стабилизация полимерами в растворе без взаимодействия с поверхностью

Свободные молекулы полимера в растворе также могут придавать стабильность коллоидным суспензиям. Чтобы понять, как может быть реализован этот тип стабилизации, рассмотрим сближение двух частиц, находящихся на большом расстоянии (рисунок 4.25). Сближение частиц должно сопровождаться расслоением молекул полимера и растворителя в области между сближающимися частицами. Следовательно, для того чтобы заставить молекулы полимера покинуть эту область, необходимо совершить некоторую работу. Силы, совершающие эту работу, приводят к отталкиванию частиц, и, если отталкивание достаточно сильное, это может привести к стабилизации суспензии. Такой тип стабилизации называется *стабилизацией истощения*.

Если отталкивание недостаточно сильное, частицы могут сблизиться еще больше, и, когда расстояние между ними станет меньше, чем размер полимерной цепи в растворе (т.е. приблизительно  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ ), все полимерные цепи будут выдавлены из межчастичной области (рисунок 4.25б). Более тесное сближение частиц будет более предпочтительным, поскольку в данном случае мы имеем дело с неким видом обратного осмоса. Чистый, не содержащий молекул полимера, растворитель будет диффундировать из межчастичной области в область, окружающую частицы, в попытке снизить концентрацию полимера. Этот обратный осмотический эффект эквивалентен притяжению между частицами и вызывает флокуляцию, называемую *флокуляцией истощения*.

Наиболее важные эффекты, наблюдаемые при стабилизации суспензий незаряженными полимерными цепями, обобщены на рисунке 4.26 [45].

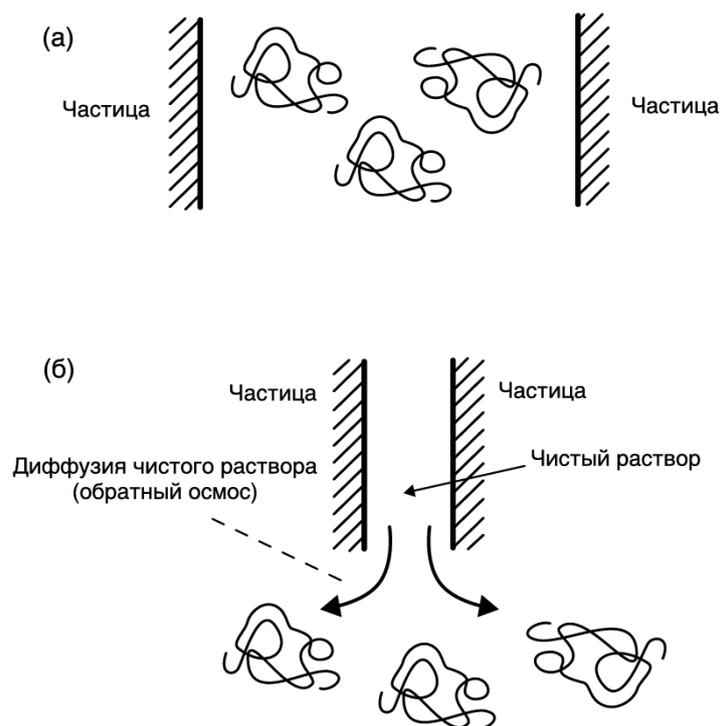


Рисунок 4.25. Полимерная стабилизация свободными полимерными молекулами в растворе: (а) стабилизация истощения при расстояниях, превышающих диаметр полимерной молекулы, и (б) флокуляция истощения при малых расстояниях

	Отталкивание	Притяжение
Полимер, адсорбированный на поверхности частиц	<p>Стерическая стабилизация</p>	<p>Мостиковая флокуляция</p>
Полимер, не адсорбированный на поверхности частиц	<p>Стабилизация истощения</p>	<p>Флокуляция истощения</p>

Рисунок 4.26. Обобщение наиболее важных эффектов, возникающих при стабилизации суспензий с незаряженными полимерными цепями [45]

## 4.7. ЭЛЕКТРОСТЕРИЧЕСКАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ

Как было отмечено ранее, суспензии также могут быть стабилизированы путем *электростерического отталкивания*, включающего комбинацию электростатического отталкивания и стерического отталкивания (рисунок 4.4в). Электростерическая стабилизация требует наличия адсорбированных полимеров и значительного отталкивания двойного слоя. Такой вид стабилизации характерен для водных суспензий, но исследования показывают, что электростатические эффекты могут быть значимы и в некоторых неводных системах [46]. Основным способом достижения электростерической стабилизации в воде является использование полиэлектролитов, то есть полимеров, которые имеют по меньшей мере один тип ионизируемой группы (например, карбоксильной или сульфогруппы), которая диссоциирует с образованием заряженных полимеров. Могут использоваться гомополимеры, такие как полиакриловая кислота, блок-сополимеры или привитые сополимеры. Полиэлектролиты широко применяются в промышленности для получения высококонцентрированных керамических суспензий (> 50 об.% частиц), из которых изготавливаются плотные керамические изделия.

### 4.7.1. Диссоциация полиэлектролитов в растворе

В водных растворителях полимеры с ионизируемыми группами образуют электростатические заряды в результате диссоциации. На диссоциацию полимеров, а также на их адсорбцию сильно влияют свойства как растворителя, так и поверхности частиц [47-50]. На рисунке 4.27 схематически показана структура двух наиболее часто используемых гомополимеров для электростерической стабилизации: полиметакриловая кислота (ПМАК) и полиакриловая кислота (ПАК), – имеющих карбоксильную функциональную группу (COOH). Натриевые или аммонийные соли этих полимеров, где Н в группе COOH заменяется на Na или NH<sub>4</sub>, также широко используются при электростерической стабилизации. Молекулярная масса полимеров может варьироваться от ~ 1000 до ~ 50000. Эти полимеры являются примерами *анионных полиэлектролитов*, поскольку они диссоциируют с образованием отрицательно заряженных частиц. *Катионные полиэлектролиты* положительно заряжены при диссоциации.

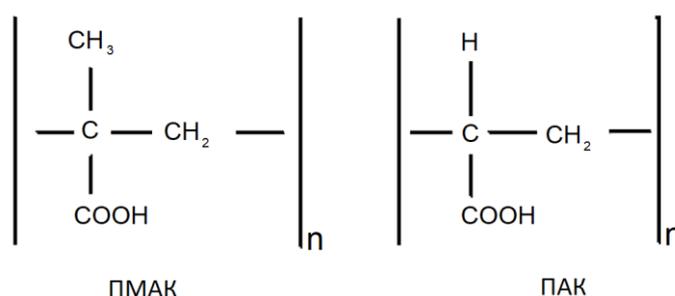
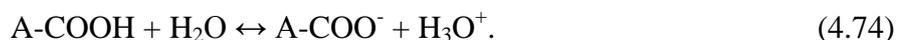


Рисунок 4.27. Принципиальная схема, показывающая полимерные сегменты полиметакриловой кислоты (ПМАК) и полиакриловой кислоты (ПАК)

Функциональные группы ПМАК и ПАК могут существовать в виде COOH или диссоциировать на COO<sup>-</sup>. Реакция диссоциации может быть записана в общем виде как:



В зависимости от pH и концентрации ионов в растворе доля диссоциированных функциональных групп (то есть COO<sup>-</sup>) и недиссоциированных (то есть COOH) будет

изменяться. При увеличении доли  $\alpha$  диссоциированных групп  $\text{COOH}$  от 0 до 1 заряд полимера изменяется от нейтрального до сильно отрицательного. На рисунке 4.28 показано как изменяется  $\alpha$  от pH и концентрации соли  $\text{NaCl}$  для натриевой соли ПМАК с молекулярной массой  $\sim 15000$ . По мере увеличения pH и концентрации соли степень диссоциации и отрицательный заряд полимера увеличиваются. При pH выше  $\sim 8,5$  значение  $\alpha \approx 1$ . В этих условиях свободный полимер находится в форме относительно больших клубков (диаметр  $\sim 10$  нм) из-за отталкивания между зарядами звеньев. По мере снижения pH количество отрицательных зарядов уменьшается, при этом полимер фактически нейтрален при pH  $\sim 3,5$ . В нейтральном состоянии полимер образует маленькие спирали (диаметром  $\sim 3$  нм) или комки.

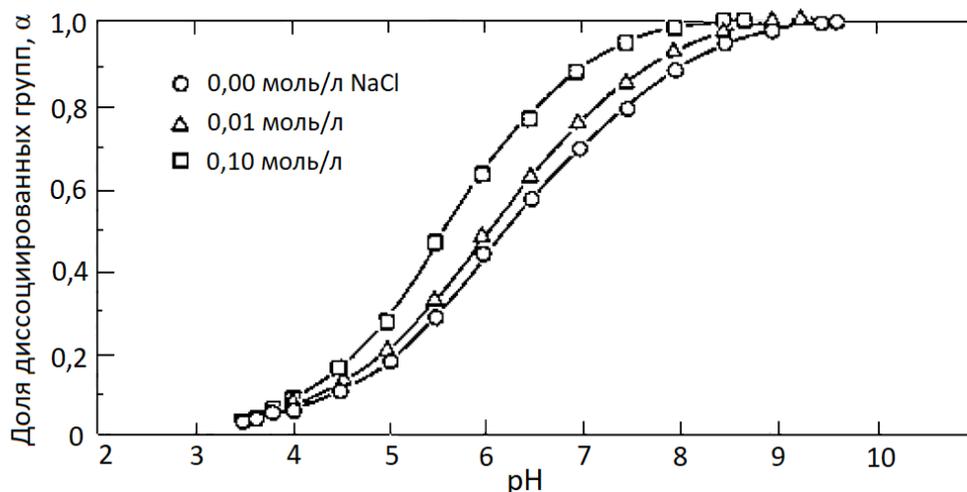


Рисунок 4.28. Доля диссоциированных карбоксильных групп в зависимости от pH для натриевой соли полиметакриловой кислоты (ПМАК-Na) в воде, содержащей три различные концентрации соли. (Молекулярная масса полиэлектролита составляет 15000) [47]

#### 4.7.2. Адсорбция полиэлектролитов из раствора

В механизме адсорбции полиэлектролита на поверхности частиц обычно преобладает электростатическое взаимодействие, и зачастую этому сильно благоприятствует то обстоятельство, что поверхность частицы и полиэлектролит имеют противоположные заряды. Как было показано ранее, поверхностный заряд частиц оксидов, диспергированных в водных растворителях, зависит от pH суспензии. Например, на рисунке 4.29 показана плотность поверхностного заряда  $\sigma_0$  частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (марки Sumitomo АКР-15) как функция pH для двух концентраций соли  $\text{NaCl}$ . Сравнивая данные, приведенные на рисунках 4.28 и 4.29, можно заметить, что между отрицательно заряженным полиэлектролитом и положительно заряженным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  должно возникать значительное электростатическое притяжение, особенно в диапазоне pH от  $\sim 3,5$  до  $8,5$ .

На рисунке 4.30 показаны измеренные изотермы адсорбции для натриевой соли ПМАК (ПМАК-Na) на частицах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при различных значениях pH. Результаты представлены в виде миллиграммов ПМАК, адсорбированных на квадратный метр поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в зависимости от начального количества добавленного ПМАК-Na (в процентах от сухого веса  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , то есть в пересчете на сухое вещество). Сплошная диагональная линия отображает кинетику адсорбции, которая могла иметь место, если бы 100% добавленного ПМАК было адсорбировано. Количество адсорбированного ПМАК увеличивается с уменьшением pH. При низких значениях pH ( $\alpha \rightarrow 0$ ) полимерная цепь принимает достаточно компактную форму и адсорбируется в виде плотного слоя

небольшой толщины (рисунок 4.31). Площадь, занимаемая адсорбированной молекулой относительно мала, и для создания монослоя требуется больше адсорбированных цепей. При полной ионизации ( $\alpha \rightarrow 1$ ) при более высоких значениях pH полиэлектролит адсорбируется в открытый слой большой толщины, и для образования монослоя требуется меньше цепей.

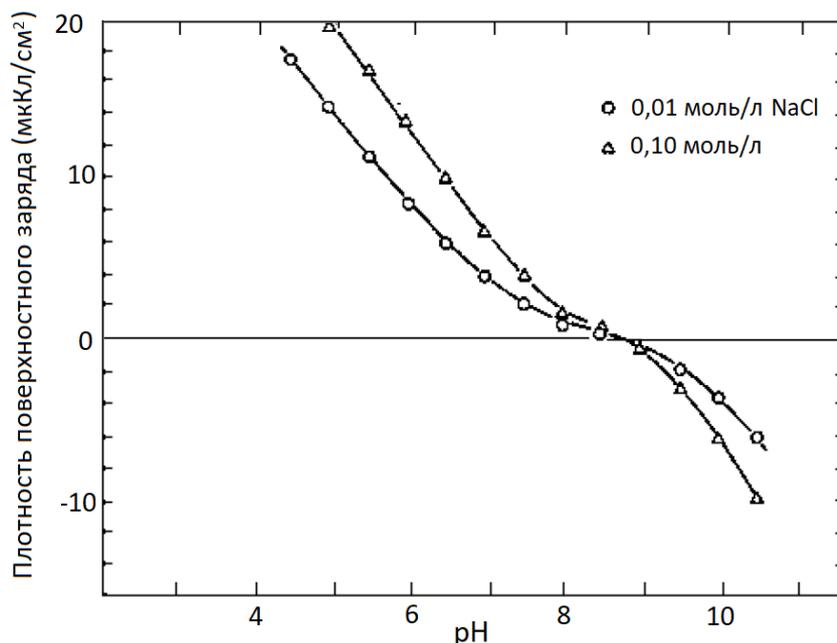


Рисунок 4.29. Плотность поверхностного заряда в зависимости от pH для порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (марка Sumitomo АКР-30) в воде, содержащей две различные концентрации соли [47]

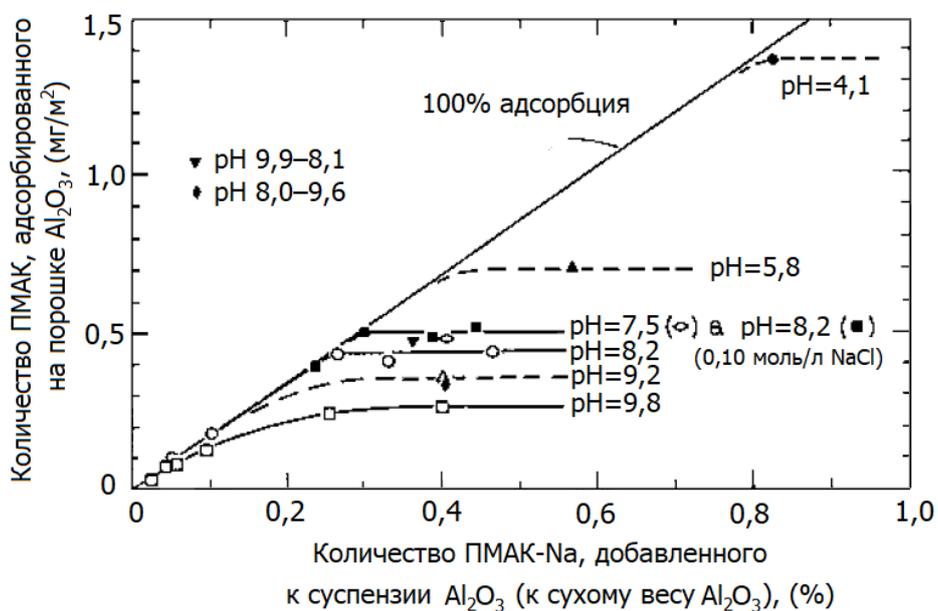


Рисунок 4.30. Количество соли ПМАК, адсорбированной на порошке  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в зависимости от начального количества ПМАК-Na, добавленного к суспензии [47]

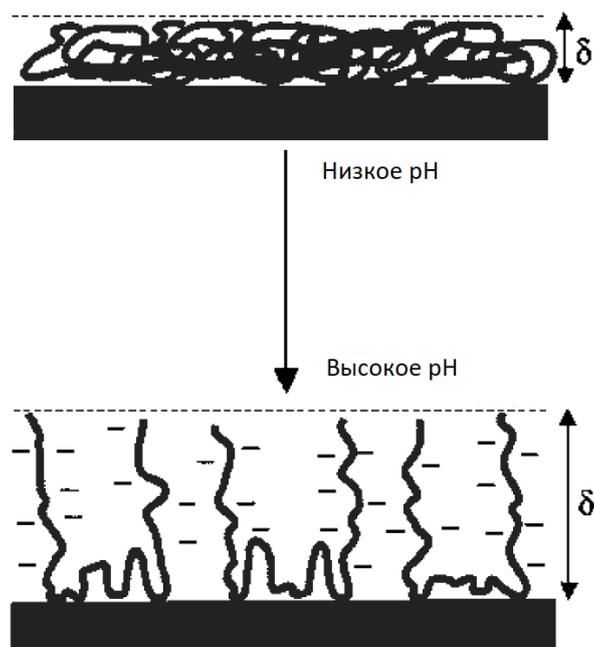


Рисунок 4.31. Схематическое изображение формы анионного полиэлектролита на поверхности керамики в зависимости от pH ( $\delta$  – толщина слоя адсорбированного полимера) [37]

#### 4.7.3. Стабильность электростерически стабилизированных суспензий

При низкой концентрации адсорбированного полиэлектролита может наблюдаться флокуляция из-за нейтрализации заряда между противоположно заряженным полиэлектролитом и поверхностью частицы, в результате чего отталкивание между частицами становится ограниченным. Мостиковая флокуляция также может происходить, когда заряженный гомополимер адсорбируется на соседней частице. При более высокой концентрации адсорбированного полиэлектролита стабильность суспензии улучшается из-за отталкивания частиц на большие расстояния в результате электростатического и стерического взаимодействия [51]. При достаточно больших расстояниях между частицами преобладает электростатическое отталкивание, при меньших расстояниях становится более выраженным стерическое отталкивание.

При изучении седиментационного поведения суспензий  $Al_2O_3$ , стабилизированных ПМАК-Na, были определены условия стабильности в зависимости от pH и концентрации полиэлектролита. Наблюдения могут быть удобно представлены в виде карты, называемой картой *коллоидной стабильности* (рисунок 4.32). Для данной концентрации частиц  $Al_2O_3$  (20 об.%) карта показывает области стабильности и нестабильности (тенденцию к флокуляции). Области под кривой нестабильны. Области вблизи и чуть выше кривой являются стабильными в результате электростерического отталкивания за счет адсорбированного полиэлектролита. При заданном значении pH концентрация адсорбированного полиэлектролита на границе стабильности соответствует концентрации насыщения изотермы адсорбции (рисунок 4.30). Области, расположенные выше кривой, отражают условия, при которых в растворе содержатся заметные количества свободного полимера. При значениях pH ниже  $\sim 3,5$  адсорбированный полимер является по сути нейтральным, так что электростатическое отталкивание возникает в результате *поверхностного заряда* частиц.

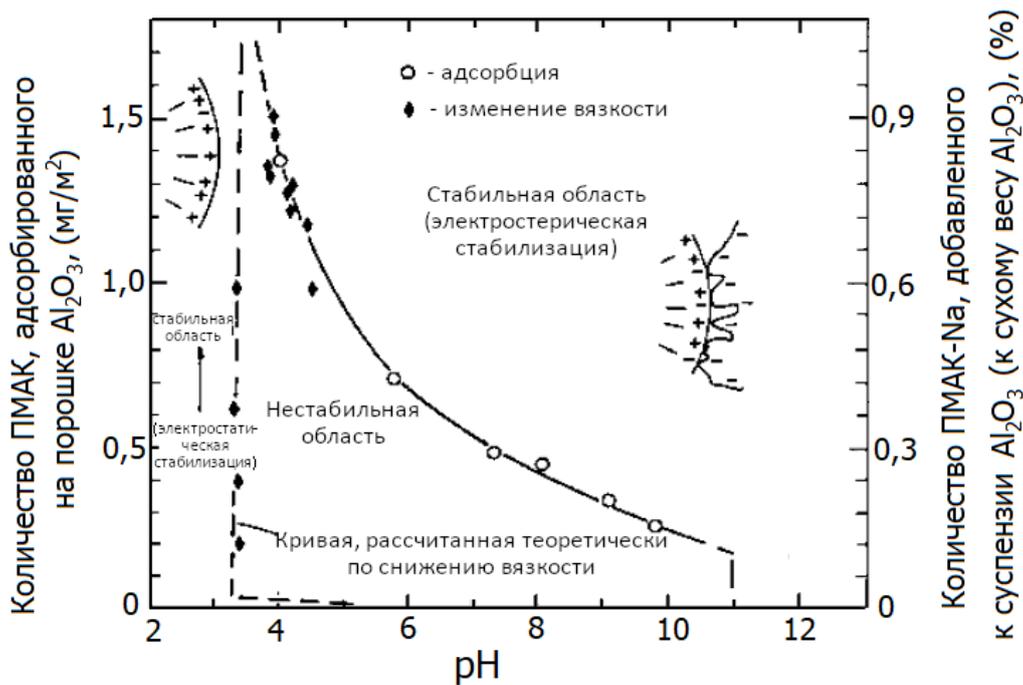


Рисунок 4.32. Карта коллоидной стабильности для суспензий порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (20 об.%) в зависимости от адсорбированного ПМАК и pH [47]

#### 4.8. СТРУКТУРА КОНСОЛИДИРОВАННЫХ КОЛЛОИДОВ

В предыдущих разделах этой главы были рассмотрены основные принципы коллоидной стабильности. Обсуждались ключевые факторы и то, как ими можно управлять для обеспечения стабильности суспензий. Следующим шагом, который имеет большое практическое значение в керамической технологии, является установление связи между стабильностью суспензии и структурой консолидированного коллоида (порошковой заготовки). Как было отмечено ранее, структура порошковой заготовки оказывает существенное влияние на качество микроструктуры спеченной керамики. Следовательно, цель этого раздела заключается в том, чтобы понять, как можно управлять коллоидными свойствами суспензии для получения желаемой структуры порошковой заготовки.

Начальная стадия в коллоидной технологии для большинства керамических порошков может включать удаление твердых агломератов и крупных частиц (если они присутствуют) из суспензии путем седиментации. После этого различными способами достигается консолидация суспензии. Для суспензий с низкой концентрацией частиц могут использоваться такие методы, как гравитационное осаждение, центрифугирование и фильтрация, в то время как методы литья, такие как литье под давлением, шликерное литье, литье ленты и литье геля<sup>37</sup>, подходят для концентрированных суспензий. Известно, что стабильные суспензии субмикронных частиц оседают очень медленно при нормальной гравитации; скорость осаждения обычно увеличивается центрифугированием или фильтрацией. Консолидированный коллоид в этом случае имеет плотно упакованную структуру (рисунок 4.33а). Если же суспензия нестабильна, и частицы подвержены флокуляции, то седиментация происходит быстрее и в результате образуется осадок с рыхлой структурой (рисунок 4.33б).

<sup>37</sup> В иностранной литературе используется термин gel casting (прим.ред.)

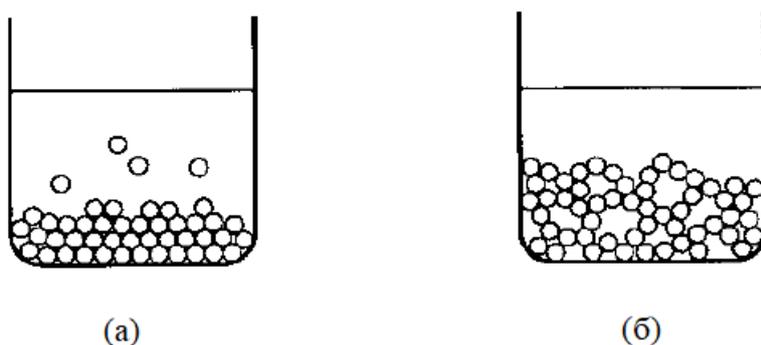


Рисунок 4.33. Схема консолидации коллоида, образованного из (а) стабильной суспензии и (б) флокулированной суспензии

Структура образовавшегося консолидированного коллоида на самом деле является более сложной, чем структуры, показанные на рисунке 4.33. Микроструктуры практически монодисперсных частиц  $\text{SiO}_2$ , приведенные на рисунке 4.34, указывают на то, что различие в структуре, образованной из стабильной и нестабильной суспензии, контролируется не тем, как отдельные частицы располагаются в осадке, а тем, как они группируются, чтобы сформировать плотноупакованные многочастичные единицы, называемые *доменами* [52].

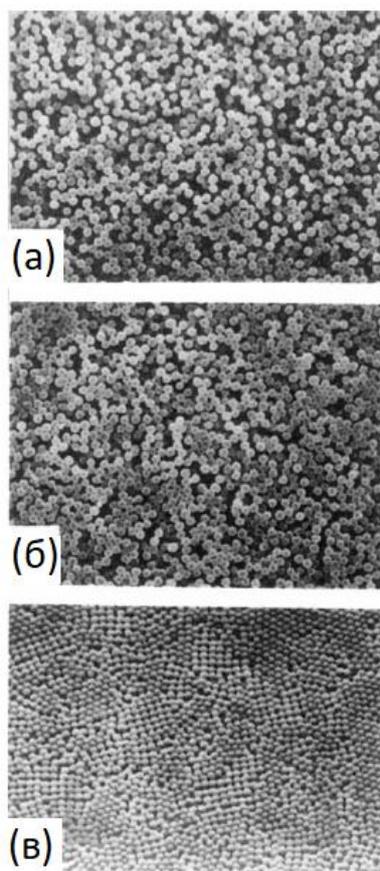


Рисунок 4.34. Микроструктуры доменов частиц, образованных в результате центрифугирования коллоидных суспензий  $\text{SiO}_2$  при (а)  $\zeta = 0$  мВ, (б)  $\zeta = 68$  мВ и (в)  $\zeta = 110$  мВ. Средний диаметр частиц составляет 0,7 мкм [52]

Изображения, приведенные на рисунке 4.34 показывают, что размер доменов может быть изменен путем управления межчастичными силами. Размер доменов увеличивается при более сильном отталкивании двойного слоя. Кроме того, эффективность упаковки доменов увеличивается, что приводит к высокой плотности упаковки в консолидированном коллоиде (рисунок 4.34В). При уменьшении сил отталкивания (или при увеличении сил притяжения) размер домена уменьшается, а размер пор между доменами увеличивается. Поэтому междоменная пористость является основной причиной низкой плотности упаковки консолидированного коллоида.

Опишем структуру консолидированного коллоида с точки зрения взаимодействия частиц. В случае значительного притяжения частица будет «прилипнуть» к другой частице, что приведет к образованию сильно разупорядоченной системы (рисунок 4.34а). По мере увеличения сил отталкивания частица может претерпевать определенное количество перегруппировок в положения с низкой энергией, что приведет к увеличению размера домена и уменьшению размера междоменных пор (рисунок 4.34б). Наконец, когда отталкивание становится доминирующим, каждая новая (дополнительная) частица может взаимодействовать с другими, создавая более крупные домены с небольшими междоменными порами (рисунок 4.34в). Проблема, однако, заключается в том, что доменные границы представляют собой дефекты, которые мешают спеканию. Как будет показано в Главе 11, спекание доменов приводит к возникновению напряжений, которые вызывают увеличение размеров дефектов на границах доменов, тем самым ограничивая итоговую плотность и ухудшая свойства спеченного материала.

В этом параграфе были рассмотрены структуры консолидированных коллоидов, образованных из электростатически стабилизированных суспензий, но те же принципы применимы к стерически стабилизированным суспензиям. Например, исследования, выполненные на полистирольных сферах, стабилизированных полимерами, показали формирование структур, подобных указанным на рисунке 4.34.

## 4.9. РЕОЛОГИЯ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Термин *реология* относится к деформации и характеристикам потока вещества. Реологические измерения отслеживают изменения кинетики потока вещества в зависимости от приложенного напряжения (или деформации). Вязкость суспензии является ключевым реологическим параметром, представляющим интерес для керамической технологии, однако и другие параметры, такие как предел текучести при сжатии (или сдвиге) и вязкоупругие свойства (например, модуль накопления и модуль потерь) при колебательных воздействиях нагрузки для многих систем также являются важными.

Реологические измерения широко применяются для определения характеристик коллоидных суспензий [53, 54]. Такие измерения можно использовать в качестве метода анализа оптимальной концентрации диспергирующего агента (дисперсанта), необходимой для стабилизации суспензии, путем измерения вязкости суспензии как функции концентрации добавленного дисперсанта. Реологические измерения также используются в качестве метода контроля качества, например для минимизации различий между разными партиями суспензий (например, для распылительной сушки, шликерного литья или литья ленты). Кроме того, реологические измерения могут быть использованы для определения технологических параметров. Например, когда суспензия используется для литья (шликерного литья или литья ленты), с одной стороны, необходимо, чтобы она содержала

максимально возможную долю твердых частиц. Это связано с тем, что концентрированная суспензия имеет меньшую усадку во время сушки и позволяет добиться получения порошковой заготовки с высокой плотностью упаковки частиц. С другой стороны, необходимо, чтобы суспензия имела достаточно низкую вязкость, чтобы ее можно было отлить в требуемую форму. Реологические измерения позволяют оптимизировать эти требования.

#### 4.9.1. Реологические свойства

При простом сдвиге, который наиболее часто используется для определения реологических свойств, напряжение сдвига  $\tau$  связано со скоростью деформации сдвига  $\dot{\gamma}$  следующим выражением:

$$\tau = \eta \dot{\gamma}, \quad (4.75)$$

где  $\eta$  – вязкость.

Как правило, напряжение и деформация являются тензорами, каждый из которых состоит из девяти компонент. Если  $\eta$  не зависит от скорости сдвига (или напряжения сдвига), жидкость называется ньютоновской. Многие простые жидкости (например, вода, спирты и некоторые масла), а также многие расплавы стекол ведут себя как ньютоновские. Для более сложных систем, таких как растворы полимеров и коллоидные суспензии,  $\eta$  зависит от скорости сдвига, и поведение таких жидкостей считается неньютоновским. В этом случае зависимость приобретает вид:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{d\tau}{d\dot{\gamma}}, \quad (4.76)$$

где  $\eta(\dot{\gamma})$  – вязкость при заданной скорости деформации, определяемая по наклону кривой напряжения сдвига в зависимости от скорости деформации.

Вязкость коллоидных суспензий часто демонстрирует сильную зависимость от скорости сдвига, и эта зависимость используется в качестве параметра классификации реологического поведения. На рисунке 4.35 показаны кривые, описывающие ньютоновское поведение, а также кривые нескольких типов неньютоновского поведения коллоидных суспензий. Когда вязкость увеличивается с увеличением скорости сдвига, поведение суспензии описывается как *сдвиговое утолщение* (или *дилатантное*). *Сдвиговое утолщение* характерно для суспензий с высокой концентрацией практически равноосных частиц. Для умеренно концентрированных суспензий, содержащих мелкие вытянутые частицы, характерно *сдвиговое утоньшение* (или *псевдопластичность*), при которой вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига. Поведение при сдвиговом утолщении или утоньшении может быть описано следующим эмпирическим соотношением:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n, \quad (4.77)$$

где  $n$  – показатель степени, указывающий на отклонение от ньютоновского поведения,  $K$  – индекс согласованности.

Если  $n = 1$ , суспензия является ньютоновской; когда  $n < 1$ , суспензия показывает сдвиговое утоньшение или псевдопластичность; и когда  $n > 1$ , суспензия показывает сдвиговое утолщение или дилатантное поведение.

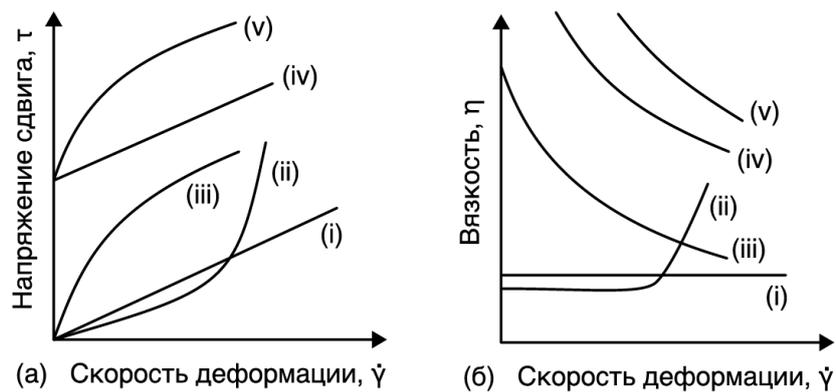


Рисунок 4.35. Типичное реологическое поведение коллоидных суспензий: (i) ньютоновская, (ii) *сдвиговое утолщение* (или *дилатантное* поведение), (iii) *сдвиговое утоньшение* (или *псевдопластичность*), (iv) пластичность по Бингэму, (v) псевдопластичность с пределом текучести

Для суспензий, в которых вязкость уменьшается с увеличением скорости сдвига после начального порогового напряжения, называемого пределом текучести  $\tau_y$ , поведение потока описывается как пластичное. Концентрированные суспензии глины обычно проявляют пластичное поведение. Такое поведение суспензий называется пластичностью по Бингэму и подчиняется следующему уравнению:

$$\tau - \tau_y = \eta \dot{\gamma}, \quad (4.78)$$

где  $\eta$  не зависит от скорости сдвига.

Однако вязкость большинства пластичных материалов зависит от скорости сдвига, а поведение потока часто описывается степенным законом:

$$\tau - \tau_y = K \dot{\gamma}^n, \quad (4.79)$$

где  $K$  и  $n$  величины, описанные ранее в уравнении (4.77).

Реологические свойства концентрированных суспензий часто зависят не только от скорости сдвига, но и от времени. Если при приложении сдвиговой нагрузки вязкость суспензии уменьшается со временем, но восстанавливается до своего первоначального значения после прекращения приложения нагрузки, ее поведение называют *тиксотропным* (рисунок 4.36). Этот тип поведения чаще наблюдается во флокулированных суспензиях и коллоидных гелях. Когда такая суспензия подвергается воздействию сдвиговой нагрузки, флокулированные структуры разбиваются. Зачастую регенерация флокулированных структур происходит медленно, что приводит к снижению сопротивления течения под действием приложенной нагрузки.

Противоположное поведение суспензий, при котором вязкость увеличивается с увеличением скорости сдвига и также зависит от времени, называется *реопектическим*. На практике дилатантное и реопектическое поведение суспензий нежелательны, поскольку при высоких скоростях сдвига суспензия становится слишком густой, что нарушает однородность (плавность) её течения. Для большинства используемых на практике способов формования керамических заготовок с использованием суспензий наиболее благоприятным является ее пластичное поведение, поскольку в этом случае суспензия остаётся текучей при высоких сдвиговых нагрузках, но сохраняет свою форму, когда

нагрузка снимается по окончании формования заготовки. Псевдопластичное поведение суспензий (сдвиговое утоньшение) часто является приемлемым компромиссом.

Для измерения вязкости суспензий часто используются концентрические ротационные вискозиметры. Реже используются вискозиметры с конусом и пластиной или вискозиметр с параллельными пластинами. Для жидкостей и растворов часто используются капиллярные вискозиметры. Информацию о некоторых типах вискозиметров можно найти в работе [55].

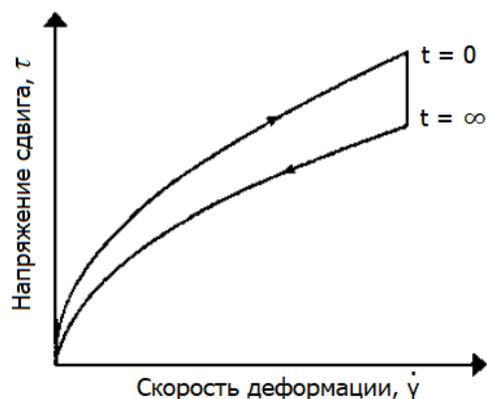


Рисунок 4.36. Тиксотропное поведение, при котором реология зависит не только от скорости деформации, но и от времени

## 4.9.2. Факторы, влияющие на реологию коллоидных суспензий

Межчастичные силы, которые были описаны ранее в этой главе, оказывают существенное влияние на реологическое поведение. Условия стабилизации суспензии часто можно спрогнозировать из наблюдаемого реологического поведения. Характеристики частиц, в частности их концентрация, также могут оказывать существенное влияние на реологию суспензии. Влияние жидкой среды обычно несущественно, если отсутствует избыточная концентрация растворенного полимера.

### 4.9.2.1. Влияние межчастичных сил

#### *Системы твердых сфер*

Коллоидные суспензии могут быть классифицированы как системы твердых сфер, если частицы не испытывают взаимодействий, до тех пор, пока они не вступят в контакт, а их взаимодействие всегда является отталкивающим. Такие системы представляют собой простейший случай, при котором на кинетику течения суспензии оказывают влияние только гидродинамические (вязкие) взаимодействия и броуновское движение. Системы твердых сфер не часто встречаются на практике. Модельными системами, которые соответствуют такому поведению являются суспензии, состоящие из сфер  $\text{SiO}_2$ , стабилизированных слоями адсорбированного на их поверхности стеарилового спирта в циклогексане [56, 57] и полимерных латексов [58, 59]. Такие модельные системы служат полезной отправной точкой для рассмотрения более сложных систем, в которых присутствуют межчастичные силы взаимодействия.

В находящейся в покое суспензии частицы движутся непрерывно случайным образом в соответствии с броуновским движением. Время  $t_B$ , необходимое частице для диффузии на расстояние, равное ее радиусу  $a$ , можно определить с помощью следующего соотношения:

$$a^2 \approx Dt_B, \quad (4.80)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии, заданный уравнением Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 a}, \quad (4.81)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, а  $\eta_0$  – вязкость жидкой среды.

Используя уравнения (4.80) и (4.81) найдем  $t_B$ :

$$t_B = \frac{6\pi\eta_0 a^3}{kT}. \quad (4.82)$$

Величина  $t_B$  может рассматриваться как характерное время, необходимое для восстановления структуры суспензии после её нарушения, вызванного броуновским движением. Время  $t_S$  описывающее продолжительность вязкого течения суспензии, вызванного приложением напряжения сдвига, может быть определено как обратная величины скорости деформации  $\dot{\gamma}$ . Безразмерный параметр, равный отношению  $t_B/t_S$  и называемый *числом Пекле* (или приведенной скоростью деформации), позволяет оценить влияние гидродинамического (вязкого) взаимодействия и броуновского движения.

$$P_e = \frac{6\pi\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{kT}. \quad (4.83)$$

На рисунке 4.37 для систем твердых сфер приведены экспериментальные данные по зависимости относительной вязкости  $\eta_r$  (определяемой отношением вязкости суспензии  $\eta$  к вязкости жидкой среды  $\eta_0$ ) от величины  $P_e$ . При низких скоростях деформации, когда  $P_e \ll 1$ , структура суспензии существенно не изменяется при сдвиге, поскольку броуновское движение преобладает над вязкими силами. При более высоких скоростях деформации вязкие силы начинают влиять на структуру суспензии, и происходит *сдвиговое утоньшение*. При очень высоких скоростях деформации, т.е. когда  $P_e \gg 1$ , преобладают вязкие силы, а область плато представляет собой вязкость суспензии с гидродинамически контролируемой структурой.

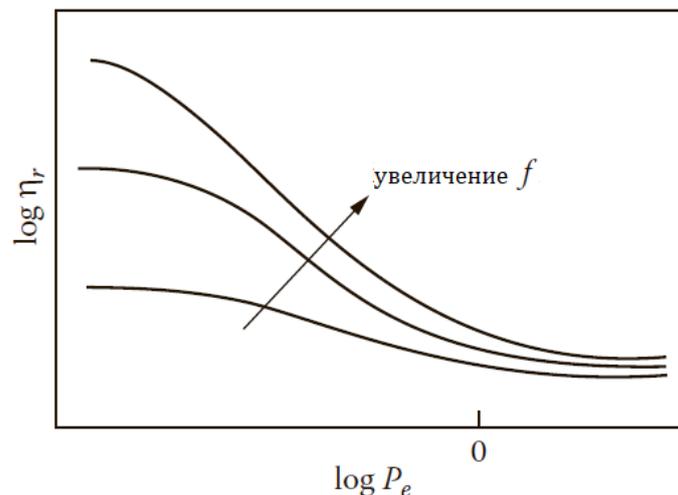


Рисунок 4.37. Схематическое изображение зависимости относительной вязкости ( $\eta_r$ ) от числа Пекле для суспензий с различной концентрацией частиц ( $f$ ) [53]

В пределе бесконечного разбавления, при котором всеми взаимодействиями между частицами можно пренебречь, относительная вязкость систем твердых сфер определяется уравнением Эйнштейна:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot f, \quad (4.84)$$

где  $f$  – объемная доля частиц.

Уравнение (4.84) можно использовать с незначительной погрешностью при  $f < 0,01$ .

При низких скоростях деформации ( $Pe \ll 1$ ), когда учитываются двухчастичные взаимодействия, выражение (4.84) принимает вид:

$$\eta_r = 1 + 2,5 \cdot f + 6,2 \cdot f^2. \quad (4.85)$$

Уравнение (4.85) обеспечивает удовлетворительное соответствие экспериментальным данным при  $f < 0,15$ . Как только величина  $f$  превышает значение 0,15, нарастает число взаимодействий с участием множества частиц, и строгой гидродинамической теории построить не удастся. Такие случаи рассматриваются эмпирически, и в литературе встречаются некоторые уравнения для определения величины относительной вязкости. Одним из наиболее полезных является уравнение Кригера-Догерти [60]:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{f}{f_m}\right)^{-[\eta]f_m}, \quad (4.86)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость суспензии, равная 2,5 для систем твердых сфер, а  $f_m$  – объемная доля частиц, при которой вязкость стремится к бесконечности (течение суспензии прекращается).

На рисунке 4.38 показано, что для стерически стабилизированных сфер  $SiO_2$  в циклогексане относительная вязкость при низких и высоких скоростях деформации хорошо соответствует уравнению (4.86) при низкой скорости деформации и  $f_m = 0,63$ , при высокой скорости деформации и  $f_m = 0,71$  [61].

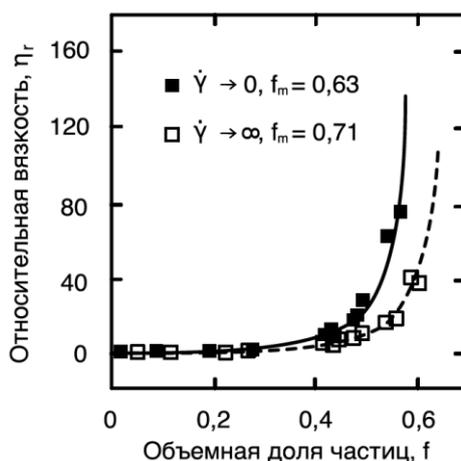


Рисунок 4.38. Относительная вязкость в зависимости от объемной доли частиц для стерически стабилизированных суспензий сфер диоксида кремния (радиус = 110 нм) в циклогексане. Данные приведены для низких и высоких скоростей деформации  $\dot{\gamma}$  [61]

### Системы мягких сфер

Коллоидные суспензии могут быть классифицированы как системы мягких сфер, в случае если отталкивающие взаимодействия происходят на некотором характерном расстоянии от поверхности частиц. Для электростатической и стерической стабилизации это расстояние соответствует Дебаевской длине ( $1/K$ ) и характеризует толщину слоя адсорбированного полимера. Для стерически стабилизированных суспензий адсорбированный полимерный слой приводит к увеличению гидродинамического радиуса частицы. Для систем, в которых адсорбированный слой плотно упакован, применимы

принципы, описанные ранее для систем жестких сфер при условии, что объемная доля частиц  $f$  заменена на эффективную объемную долю  $f_{eff}$ , определяемую как:

$$f_{eff} = f \left( 1 + \frac{\delta}{a} \right)^3. \quad (4.87)$$

где  $\delta$  – толщина слоя полимера,  $a$  – радиус частицы [62–64].

Уравнение (4.87) применимо только в тех случаях, когда отношение  $\delta/a$  мало (менее  $\sim 0,1$ ). С увеличением толщины адсорбированного полимерного слоя экспериментальные данные отклоняются от рассчитанных величин, особенно при большой объемной доле частиц. Уравнение (4.87) также может быть применено для электростатически стабилизированных суспензий. В этом случае Дебаевская длина  $1/K$  является разумной оценкой параметра  $\delta$ .

### *Флокулированные системы*

Во флокулированных суспензиях преобладает межчастичное притяжение и образуются разупорядоченные метастабильные структуры. Из-за этих неравновесных структур реологическое поведение трудно охарактеризовать. В зависимости от величины межчастичного притяжения различают два типа флокулированных систем: слабо флокулированные и сильно флокулированные. Слабо флокулированные суспензии характеризуются слабым минимумом, имеющим общую потенциальную энергию взаимодействия в диапазоне  $1 < -V_T^{min}/kT < 20$ . Это состояние может быть достигнуто путем добавления неадсорбируемого полимера в стабильную суспензию [65] или путем контроля отталкивания между частицами [66] для достижения флокуляции во вторичный минимум потенциала ДЛФО (см. рисунок 4.15). Слабо флокулированные суспензии проявляют обратимую флокуляцию, которая способствует деформации структуры во время сдвига и ее восстановлению в течение короткого времени после снятия напряжения. С увеличением напряжения сдвига связи между отдельными частицами или кластерами частиц разрушаются, что позволяет произойти значительному *сдвиговому утоньшению* при низких напряжениях и низких концентрациях частиц [54]. Сильно флокулированные суспензии характеризуются глубоким минимумом полной потенциальной энергии  $-V_T^{min}/kT > 20$  и необратимым реологическим поведением при сдвиге. Они показывают значительное *сдвиговое утоньшение* и значительный предел текучести.

### *Влияние взаимодействия частиц на вязкость суспензий*

Взаимодействия между частицами оказывают существенное влияние на вязкость суспензий. В качестве примера можно рассмотреть графики, приведенные на рисунке 4.39 для суспензий  $Al_2O_3$ , содержащих 50 об.% частиц, стабилизированных полиэлектролитом – поли(акриловой кислотой) (ПАК) (см. раздел 4.7). Вязкость резко уменьшается с увеличением концентрации ПАК и при некоторой критической концентрации ПАК, соответствующей количеству, необходимому для образования полного монослоя на поверхности частиц, достигает области низкого плато, которая практически не зависит от концентрации ПАК. Это резкое изменение вязкости отражает переход от флокулированной суспензии при низкой концентрации ПАК к электростатически стабилизированной системе с концентрацией ПАК выше критической. Рисунок 4.39 также показывает, что критическая концентрация ПАК, необходимая для достижения однослойного покрытия поверхности частиц, зависит от молекулярной массы. После достижения критической концентрации дальнейшее добавление ПАК приводит, главным образом, к получению избытка полимера в растворе, и вязкость суспензии снова начинает увеличиваться.

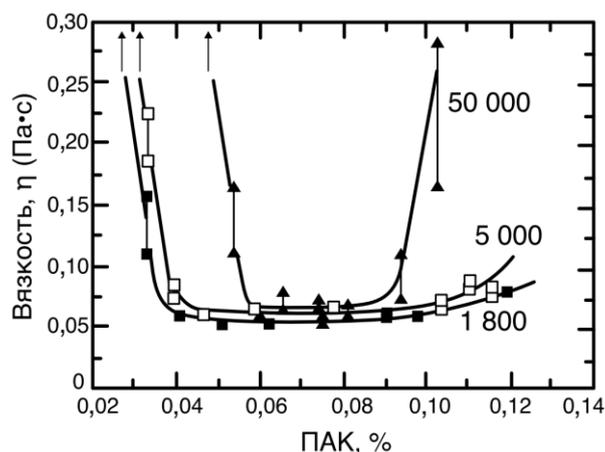


Рисунок 4.39. Зависимость вязкости от количества добавленной поли(акриловой кислоты) (ПАК) (в процентах от сухой массы  $Al_2O_3$ ) для различных молекулярных масс ПАК (1800, 5000 и 50000 а.е.м.). Суспензии, приготовленные при  $pH = 9$ , содержали 50 об.% частиц  $\alpha-Al_2O_3$  (Sumitomo АКР-20). Не закрашенные точки соответствуют начальным значениям вязкости, а сплошные точки соответствуют значениями вязкости, полученным через 10 минут после добавления ПАК [48]

Значительное снижение вязкости также обнаружено при переходе от флокулированного состояния к стабильному для систем, стабилизированных электростатически. Для примера рассмотрим данные по вязкости водных суспензий практически монодисперсных частиц  $SiO_2$  (20 об.%), стабилизированных электростатически путем изменения  $pH$  или стерически путем адсорбции слоев поливинилового спирта (ПВС), приведенные на рисунке 4.40 [67]. На рисунке 4.40 представлено адсорбционное поведение ПВС на поверхности для суспензии  $SiO_2$ , приготовленной при значении  $pH = 3,7$ , близком к изоэлектрической точке. На начальном этапе весь ПВС, добавленный в суспензию, адсорбируется на поверхности частиц. При увеличении концентрации ПВС происходит насыщение поверхности частиц, и в изотерме адсорбции возникает область плато. Считается, что это первое плато связано с появлением однослойного покрытия ПВС на поверхности частиц. Дальнейшее увеличение концентрации ПВС приводит к увеличению адсорбции и появлению второй области плато, которая, как полагают, обусловлена формированием более плотной упаковки молекул адсорбированного полимера или возникновением многослойной адсорбции.

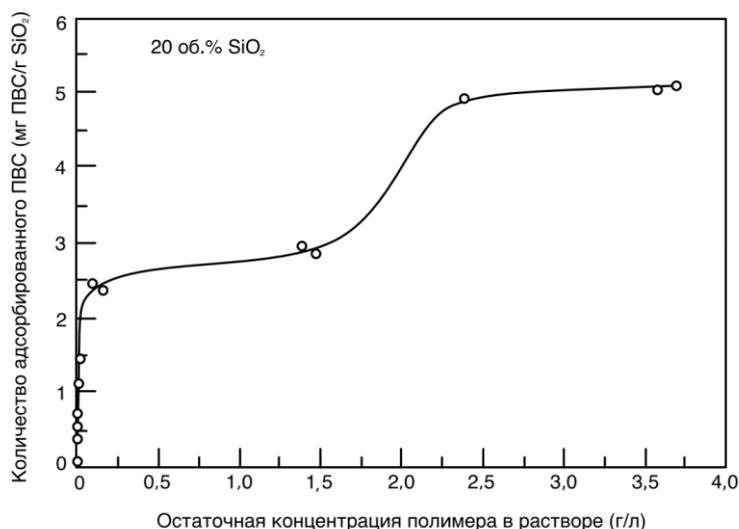


Рисунок 4.40. Изотерма адсорбции для суспензий, содержащих 20 об.% частиц  $SiO_2$  в растворах поливинилового спирта [67]

На рисунке 4.41 показано влияние адсорбированного ПВС на относительную вязкость суспензий, приготовленных при  $\text{pH} = 3,7$ , а также вязкость для электростатически стабилизированной суспензии, приготовленной при  $\text{pH} = 7,0$  без ПВС. Анализируя влияние ПВС, можно заметить, что на начальном этапе вязкость увеличивается с увеличением адсорбированного ПВС с 0 до 1,1 мг/г  $\text{SiO}_2$ , и происходит *сдвиговое утоньшение* высокой степени. Увеличение вязкости, скорее всего, связано с мостиковой флокуляцией, обсуждавшейся ранее (см. раздел 4.6.4). Когда количество адсорбированного ПВС становится больше, чем 1,1 мг/г  $\text{SiO}_2$ , тенденция меняется на противоположную, и вязкость уменьшается с увеличением количества адсорбированного ПВС. Для количества адсорбированного ПВС, равного величине в конце первого плато изотермы адсорбции, показанного на рисунке 4.40 ( $\sim 2,9$  мг/г  $\text{SiO}_2$ ), вязкость довольно низкая, а поведение почти ньютоновское. Для более высоких концентраций ПВС (5,1 мг/г  $\text{SiO}_2$ ) вязкость показывает небольшое дальнейшее снижение, большее по сравнению с электростатически стабилизированной суспензией ( $\text{pH} = 7,0$ ).

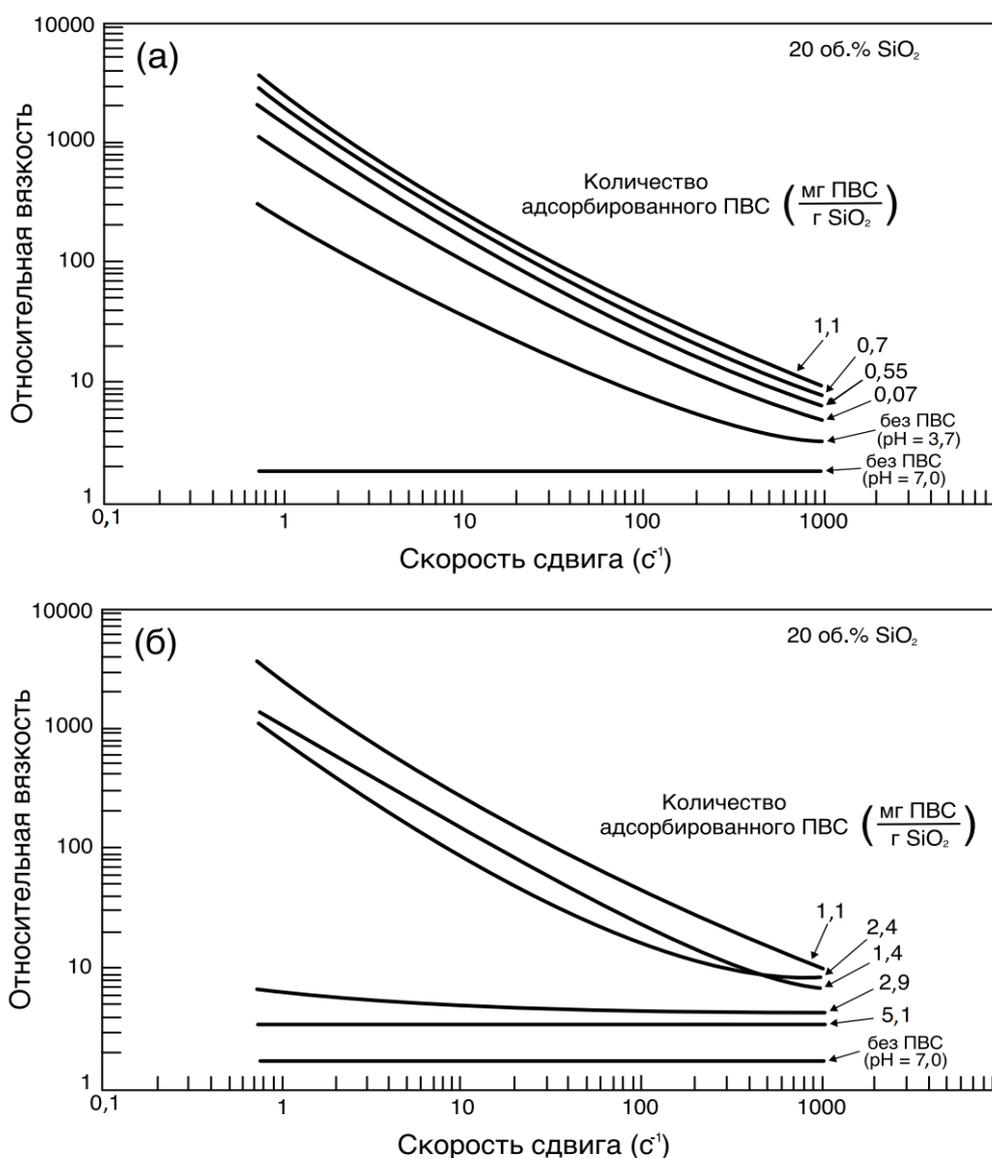


Рисунок 4.41. Зависимость относительной вязкости от скорости сдвига для суспензий, содержащих 20 об.% частиц  $\text{SiO}_2$ . Суспензии, приготовленные при  $\text{pH} = 3,7$  (изоэлектрическая точка  $\text{SiO}_2$ ) и  $\text{pH} = 7,0$ , не содержали поливиниловый спирт. Все суспензии, содержащие поливиниловый спирт, были приготовлены при  $\text{pH} = 3,7$  [67]

#### 4.9.2.2. Влияние частиц

В дополнение к межчастичным силам, рассмотренным выше, концентрация частиц также оказывает значительное влияние на реологические свойства суспензии. Как показано на рисунке 4.38, при том же уровне стабильности вязкость суспензии увеличивается с увеличением объемной доли частиц. Вязкость быстро увеличивается, когда концентрация частиц приближается к  $f_m$ , максимальной объемной доле частиц, которая может быть размещена в суспензии до прекращения течения.

Для электростатически и стерически стабилизированных суспензий (систем с мягкими сферами) присутствие двойного электрического слоя или адсорбированного полимерного слоя, как было показано ранее, приводит к увеличению гидродинамического радиуса частицы и, как следствие, к уменьшению  $f_m$  с уменьшением размера частиц (4.87).

В Главе 6 будет показано, что упаковка частиц может быть значительно улучшена путем смешивания сфер двух разных размеров (бимодальное распределение) или за счет широкого непрерывного распределения частиц по размерам. Упаковка частиц также может оказывать существенное влияние на реологические свойства суспензии. Использование бимодального или широкого непрерывного распределения частиц по размерам может снизить вязкость и увеличить  $f_m$ , но это характерно для крупных частиц (>5–10 мкм), для которых коллоидные эффекты не играют существенной роли [68]. На рисунке 4.42 показано изменение относительной вязкости в зависимости от состава смеси и соотношения размеров частиц [69] для электростатически стабилизированных суспензий бимодальных полимерных частиц. Для сравнения также приведены данные, полученные теоретически с использованием модели Фарриса [70]. Даже при небольшом соотношении размеров частиц, равном 2,5, вязкость суспензии значительно уменьшается, а дальнейшее увеличение соотношения размеров до 3,2 приводит к ещё более заметному снижению. Однако уменьшение вязкости из-за дальнейшего увеличения соотношения размеров с 3,2 до 6,8 намного меньше, чем ожидалось. Это связано с повышением значимости значения Дебаевской длины при уменьшении размера частиц. Для постоянной Дебаевской длины, величина  $\delta/a$  увеличивается с уменьшением размера частиц и, как видно из уравнения (4.87), увеличивается  $f_{eff}$ .

Форма частиц также влияет на вязкость. Техническая высокопрочная керамика изготавливается с использованием практически равноосных частиц, однако влияние формы частиц будет существенным, например, в случае изготовления композитов, армированных нитевидными кристаллами (короткими монокристаллическими волокнами) или пластинками. На рисунке 4.43 показаны результаты теоретических расчетов характеристической вязкости  $[\eta]$  как функции осевого отношения частиц, имеющих форму вытянутых эллипсоидов. Для осевого отношения 15–20, которое может быть уместным для нитевидных кристаллов или пластинок в керамических композитах, результаты показывают, что  $[\eta]$  имеет значение  $\sim 4,5$ , в то время как для сферических частиц  $[\eta] \sim 2,5$ .

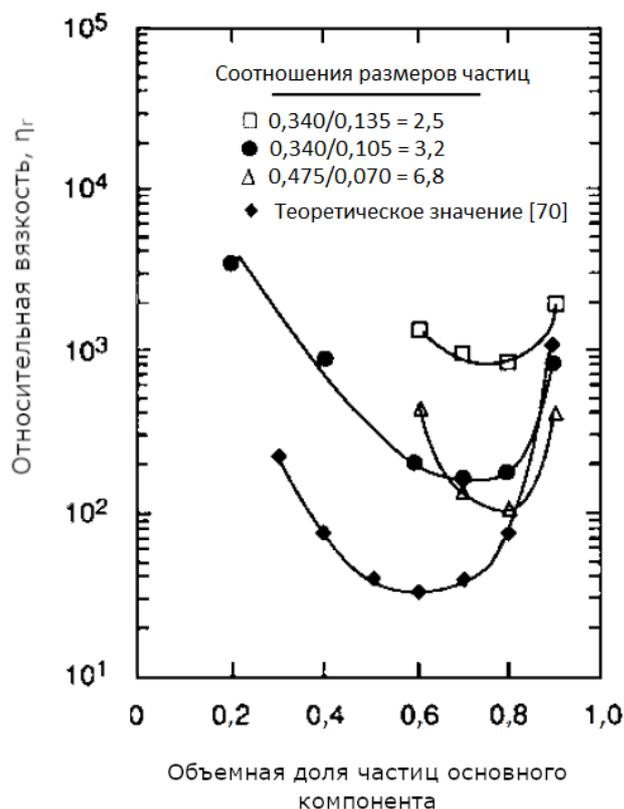


Рисунок 4.42. Влияние соотношения размеров частиц на относительную вязкость стабильных суспензий бимодальных полимерных частиц. Данные были получены при напряжении сдвига = 1 дин/см<sup>2</sup> (0,1 Па), приложенного к суспензии с концентрацией частиц  $f = 0,65$  [69]

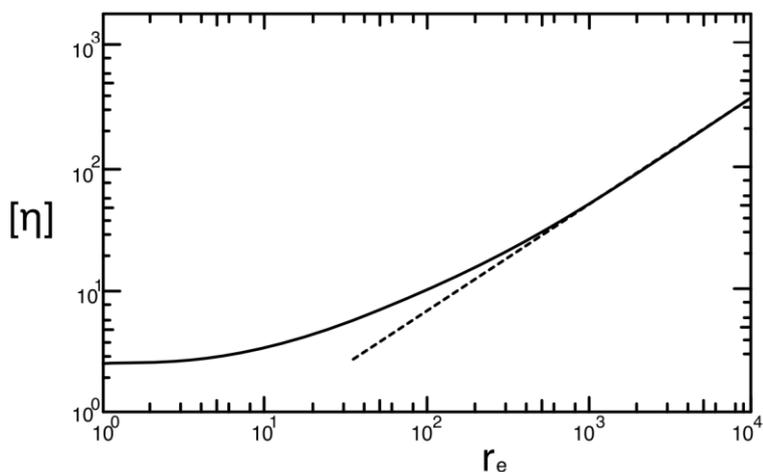


Рисунок 4.43. Характеристическая вязкость как функция осевого отношения для вытянутых эллипсоидов [53]

#### 4.10. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были изложены основные принципы электростатической, стерической и электростерической стабилизации коллоидных суспензий. В нашем понимании многих аспектов коллоидной стабильности все еще существует значительный пробел, особенно в случае стерической стабилизации. Тем не менее, принципы, изложенные в этой главе, обеспечивают основу для управления экспериментальными параметрами с целью

получения суспензии с желаемой стабильностью. Коллоидные методы долгое время использовались при производстве традиционной керамики на основе глин, и в настоящее время они все шире используются при производстве изделий из технической керамики. Использование коллоидных методов для повышения однородности упаковки частиц в порошковой заготовке дало существенные преимущества при контроле микроструктуры получаемой керамики. Наконец, многие принципы, изложенные в этой главе, вновь будут рассмотрены в главе 6 при описании процессов консолидации керамических порошков.

#### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4

4.1. Рассчитайте потенциальную энергию Ван-дер-Ваальса  $V_A$ , потенциальную энергию электростатического отталкивания  $V_R$ , потенциальную энергию гравитации  $V_G$  и полную потенциальную энергию  $V_T$  между двумя коллоидными частицами радиуса  $a = 0,2$  мкм, разделенными расстоянием  $h = 10$  нм, в разбавленном растворе соляной кислоты при  $27$  °С, учитывая, что постоянная Гамакера  $A = 10^{-20}$  Дж, поверхностный потенциал частиц  $\varphi_0 = 25$  мВ, диэлектрическая проницаемость раствора  $\epsilon = 80$ , концентрация соляной кислоты  $c = 5$  ммоль/л, а плотность частиц  $d = 4,0$  г/см<sup>3</sup>.

4.2. Сравните механизм, с помощью которого частицы глинистых минералов (например, каолинит) приобретают поверхностный заряд в воде, с механизмом, с помощью которого поверхностный заряд в воде приобретают частицы оксидов (например, SiO<sub>2</sub>).

4.3. Глинистый минерал монтмориллонит имеет формулу  $\text{Na}_{0,33}(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2$ . Предполагая, что все ионы  $\text{Na}^+$  переходят в раствор, определите ионообменную емкость (в Кл/кг) монтмориллонита.

4.4. Стабильные суспензии частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и частиц SiO<sub>2</sub> приготовлены отдельно при pH = 6. Обсудите коллоидную стабильность суспензии, полученной смешением исходных.

4.5. Выведите уравнение (4.37). Используя его, покажите, что при высоком поверхностном потенциале изменение потенциала двойного слоя на большом расстоянии от плоской поверхности можно описать формулой:

$$\varphi = \frac{4RT}{zF} \exp(-Kx).$$

4.6. Рассчитайте свободную энергию отталкивания  $V_R$  между двумя двойными слоями, каждый из которых имеет площадь  $1$  см<sup>2</sup> при поверхностном потенциале  $\varphi_0 = 4RT/F$ , в одновалентном электролите с Дебаевской длиной  $1/K$ , равной  $10^{-6}$  см, и расстоянием разделения, равным  $10$  нм.

4.7. Поверхностный потенциал плоской поверхности в разбавленном растворе HCl при  $27$  °С составляет  $50$  мВ. Если концентрация кислоты составляет  $5$  ммоль/л, рассчитайте плотность поверхностного заряда. Диэлектрическая проницаемость раствора может быть принята равной диэлектрической проницаемости воды (т.е. 78).

4.8. а. Как изменится отталкивание двойного слоя, если заменить воду на метанол, если предположить, что поверхностный потенциал и концентрация ионов остаются одинаковыми?

б. Если одновалентный электролит заменен двухвалентным электролитом, но Дебаевская длина  $1/K$  остается неизменной, как должна измениться концентрация электролита?

4.9. В эксперименте по электрофорезу частиц наблюдают, что частицы в разбавленной суспензии проходят среднее расстояние 1 мм за 25 с, когда разность потенциалов 100 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 5 см друг от друга. Определите  $\zeta$ -потенциал частиц.

4.10. Выведите уравнение (4.66) для среднеквадратичного расстояния  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  полимерной цепи. Выразите через  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  среднее расстояние  $\langle r \rangle$  и наиболее вероятное расстояние  $r_{нв}$  полимерной цепи.

Определите  $\langle r^2 \rangle^{1/2}$  для молекул полистирола в циклопентане, учитывая, что степень полимеризации полистирола составляет  $2 \cdot 10^4$ .

4.11. Определите потенциальную энергию Ван-дер-Ваальса  $V_A$ , свободную энергию смещения  $\Delta G_{\text{mix}}$  и свободную энергию, обусловленную упругим последствием  $\Delta G_{\text{elastic}}$ , между двумя частицами слюды радиусом  $a = 0,2$  мкм, разделенными расстоянием  $h = 2L/3$  в растворе полистирола в циклопентане при  $27^\circ\text{C}$ , учитывая, что постоянная Гамакера  $A = 5 \cdot 10^{-20}$  Дж, параметр Флори-Хаггинса  $\chi = 0,25$ , степень полимеризации молекул полистирола  $= 2 \cdot 10^4$  и  $L = \langle r^2 \rangle^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между полистирольными молекулами в растворителе. Изложите любые сделанные вами предположения.

4.12. Используя уравнение (4.87), постройте график зависимости эффективной объемной доли частиц  $f_{\text{eff}}$  от объемной доли твердых частиц  $f$  для частиц с радиусами 10, 1; 0,1 и 0,01 мкм, принимая, что адсорбированный слой имеет постоянную толщину, равную 10 нм.

4.13. Принимая, что вязкость суспензии можно описать уравнением Кригера-Догерти, определите относительную вязкость для суспензий, содержащих 40 об.% твердых сферических частиц, когда:

а. Частицы представляют собой твердые сферы с радиусом 1 мкм. Предположим, что  $[\eta] = 2,5$  и  $f_m = 0,63$ .

б. Частицы с радиусом 1 мкм имеют слой адсорбированного поверхностно-активного вещества толщиной 5 нм.

в. Частицы с радиусом 0,1 мкм имеют слой адсорбированного поверхностно-активного вещества толщиной 5 нм.

г. Частицы имеют вытянутую форму. Примите  $[\eta] = 4,5$  и  $f_m = 0,5$ .

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 4

1. Overbeek, J. Th. G. Colloid and Surface Chemistry: A Self-Study Course; Massachusetts Institute of Technology: Cambridge, MA, 1972, Parts 1–4.

2. Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science; Oxford University Press: Oxford, 1986, Vol. 1, 1989, Vol. 2.

3. Colloidal Dispersions; Goodwin, J. W. ed.; The Royal Society of Chemistry: London, 1982.

4. Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces; 2nd ed.; Academic Press: London, 1992.

5. Tabor, D. In Colloidal Dispersions; Goodwin, J. W. ed.; The Royal Society of Chemistry: London, 1982, Chap. 2.

6. Tabor, D. *Gases, Liquids and Solids*; 3rd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, 1991, Chap. 12.
7. Hamaker, H. C. *Physica*. 1937, Vol. 4, 1058.
8. Lifshitz, E. M. *Soviet Phys. JETP*. 1956, Vol. 2, 73.
9. Mahanty, J.; Ninham, B. W. *Dispersion Forces*; Academic Press: New York, 1976.
10. Margenau, H.; Kestner, N. R. *Theory of Intermolecular Forces*; Pergamon Press: Oxford, 1971.
11. Israelachvili, J. N.; Tabor, D. *Prog. Surface Membrane Sci.* 1973, Vol. 7, 1.
12. Israelachvili, J. N. *Quarterly Reviews of Biophysics*. 1974, Vol. 6, 341.
13. French, R. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83, 2117.
14. Bergström, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1997, Vol. 70, 125.
15. Ackler, H. D.; French, R. H.; Chiang, Y.-M. *J. Colloid Interface Sci.* 1996, Vol. 179, 460.
16. Tabor, D.; Winterton, R. H. S. *Proc. Roy. Soc.* 1969, Vol. A312, 435.
17. Israelachvili, J. N.; Tabor, D. *Proc. Roy. Soc.* 1972, Vol. A331, 19.
18. Hansma, P. K.; Elings, V. B.; Marti, O.; Bracker, C. E. *Science*. 1988, Vol. 242, 157.
19. Meyer, E. *Prog. Surf. Sci.* 1992, Vol. 41, 1.
20. Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M. *Langmuir*. 1992, Vol. 8, 1831.
21. Larson, I.; Drummond, C. J.; Chan, D. Y. C.; Grieser, F. J. *Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 115, 11885.
22. Biggs, S.; Mulvaney, P. J. *Chem. Phys.* 1994, Vol. 100, 8501.
23. Senden, T. J.; Drummond, C. J.; Ke'kicheff, P. *Langmuir*. 1994, Vol. 10, 358.
24. Healey, T. W.; White, L. R. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1978, Vol. 9, 303.
25. Hunter, R. J. *Zeta Potential in Colloid Science*; Academic Press: New York, 1981.
26. Reed, J. S. *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*; Wiley: New York, 1988, p. 134.
27. Parks, G. A. *Chem. Rev.* 1965, Vol. 65, 177.
28. Yoon, R. H.; Salman, T.; Donnay, G. J. *Colloid Interface Sci.* 1979, Vol. 70, 483.
29. Carre, A.; Roger, F.; Varinot, C. J. *Colloid Interface Sci.* 1992, Vol. 154, 174.
30. Shaw, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*; 3rd ed.; Butterworth: London, 1980.
31. Horn, R. G.; Clarke, D. R.; Clarkson, M. T. *J. Mater. Res.* 1988, Vol. 3, 413.
32. Israelachvili, J. N.; Adams, G. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1. 1978, Vol. 74, 975.
33. Jang, H. M.; Fuerstenau, D. W. *Colloids Surf.* 1986, Vol. 21, 238.
34. Napper, D. H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic press: New York, 1983.
35. Napper, D. H. In *Colloidal Dispersions*; Goodwin, J. W. ed.; The Royal Society of Chemistry: London, 1982, Chap. 5.
36. Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*; Hanser Publishers: New York, 1969.
37. Lewis, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83, 2341.
38. Jensen, W. B. *The Lewis Acid-Base Concepts*; Wiley: New York, 1980.
39. Laible, R.; Hamann, K. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1980, Vol. 13, 65.
40. Green, M.; Kramer, T.; Parish, M.; Fox, J.; Lalanandhan, R.; Rhine, W.; Barclay, S.; Calvert, P.; Bowen, H. K. *Advances in Ceramics*. 1987, Vol. 21, 449.
41. Vincent, B.; Luckham, P. F.; Waite, F. A. *J. Colloid Interface Sci.* 1980, Vol. 73, 508.
42. Vincent, B.; Edwards, J.; Emmett, S.; Jones, A. *Colloids Surf.* 1986, Vol. 18, 261.
43. Klein, J. *Physics World*; June 1989, pp. 35–38.
44. Patel, S. S.; Tirrell, M. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1989, Vol. 40, 597.
45. Horn, R. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 1117.
46. Fowkes, F. M. *Advances in Ceramics*. 1987, Vol. 21, 412.
47. Cesarano, J., III.; Aksay, I. A.; Bleier, A. J. *Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71, 250.

48. Cesarano, J., III.; Aksay, I. A. J. Am. Ceram. Soc. 1988, Vol. 71, 1062.
49. Biggs, S.; Healy, T. W. J. Chem Soc. Faraday Trans. 1994, Vol. 90, 3415.
50. Rojas, D. J.; Claesson, P. M.; Muller, D.; Neuman, R. D. J. Colloid Interface Sci. 1998, Vol. 205, 77.
51. Marra, J.; Hair, M. L. J. Phys. Chem. 1988, Vol. 92, 6044.
52. Aksay, I. A. Advances in Ceramics. 1984, Vol. 9, 94.
53. Goodwin, J. W. In Colloidal Dispersions; Goodwin, J. W. ed.; The Royal Society of Chemistry: London, 1982, Chap. 8.
54. Bergström, L. In Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing; Pugh, R. J., Bergström, L. eds.; Marcel Dekker: New York, 1994, Chap. 5.
55. Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. An Introduction to Rheology; Elsevier Science: Amsterdam, 1989.
56. Jones, D. A. R.; Leary, B.; Boger, B. V. J. Colloid Interface Sci. 1991, Vol. 147, 479.
57. de Hek, H.; Vrij, A. J. Colloid Interface Sci. 1981, Vol. 84, 409.
58. Krieger, I. M. Adv. Colloid Interface Sci. 1972, Vol. 3, 111.
59. Frith, W. J.; Strivens, T. A.; Russel, W. B. J. Colloid Interface Sci. 1990, Vol. 139, 55.
60. Krieger, I. M.; Dougherty, T. J. Trans. Soc. Rheol. 1959, Vol. 3, 137.
61. van der Werff, J. C.; de Kruif, C. G. J. Rheol. 1989, Vol. 33, 421.
62. Choi, G. N.; Krieger, I. M. J. Colloid Interface Sci. 1986, Vol. 113, 101.
63. Jones, D. A. R.; Leary, B.; Boger, B. V. J. Colloid Interface Sci. 1991, Vol. 150, 84.
64. Mewis, J.; Frith, W. J.; Strivens, T. A.; Russel, W. B. AIChE J. 1989, Vol. 35, 415.
65. Reynolds, P. A.; Reid, C. A. Langmuir. 1991, Vol. 7, 89.
66. Velamakanni, B. V.; Chang, J. C.; Lange, F. F.; Pearson, D. S. Langmuir. 1990, Vol. 6, 1323.
67. Sacks, M. D.; Khadilkar, C. S.; Scheiffele, G. W.; Shenoy, A. V.; Dow, J. H.; Sheu, R. S. Adv. Ceram. 1987, Vol. 21, 495.
68. Smith, P. L.; Haber, R. A. J. Am. Ceram. Soc. 1992, Vol. 75, 290.
69. Hoffmann, R. L. J. Rheol. 1992, Vol. 36, 947.
70. Farris, R. J. Trans. Soc. Rheol. 1968, Vol. 12, 281.

## 5. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД

### 5.1. ВВЕДЕНИЕ

Термин *золь-гель* широко используется для описания метода получения керамических порошков, включающего стадии приготовления золя, перевода золя в гель (гелирование) и удаления жидкости (высушивания). *Золь* – это суспензия коллоидных частиц в жидкости или раствор молекул полимера. Термин *гель* относится к материалам, имеющим некоторую механическую прочность, образующимся при объединении частиц золь в сетку, или сшиванием (или связыванием) молекул полимера. Обычно различают две технологических схемы золь-гель метода: с использованием золь из плотных коллоидных частиц размером от 1 до 1000 нм (*коллоидного* геля); и с использованием золь из полимерных цепей, не содержащих плотных частиц размером  $>1$  нм (*полимерного* геля). Во многих случаях, особенно когда размер частиц приближается к нижнему пределу диапазона размеров коллоидных частиц, различие между коллоидными и полимерными гелями может быть не очень четким.

Золь-гель метод с исключительной детализацией освещен в работе [1]. Основные этапы золь-гель метода были изложены в Главе 1, при рассмотрении основных методов производства керамик. В этой главе приведено более подробное описание научных принципов и практические аспекты использования данного метода в свете изготовления керамик и стекла. Особое внимание в этой главе будет уделено золь-гель технологии получения кварцевого стекла не только из-за интереса его практического использования, но также и из-за возможности глубокого рассмотрения механизмов золь-гель процесса и представлений об эволюции структуры при золь-гель превращениях.

На рисунке 5.1 схематически изображены направления использования золь-гель технологии. Исходные соединения (*прекурсоры*) для получения золя состоят из неорганических солей или комплексных соединений с органическими лигандами. Сосредоточимся главным образом на *алкоксидах металлов*, которые наиболее широко используются при исследованиях, посвященных золь-гель методу. Химические реакции, протекающие во время превращения раствора прекурсора в гель, оказывают значительное влияние на структуру и химическую однородность геля. В связи с этим, основной проблемой является понимание того, как скорость химических реакций зависит от параметров технологического процесса, таких как химический состав прекурсора, концентрация реагентов, рН раствора и температура. Проблема усложняется, когда раствор двух или более алкоксидов используется при изготовлении *многокомпонентных* гелей (т.е. гелей, содержащих более одного катиона металла). Это может привести к потере химической однородности геля, в случае, если не будут приняты определенные шаги для управления реакцией.

Гель содержит большое количество жидкости, расположенной в соединенных между собой тонких каналах (капиллярах), и до его преобразования в целевой материал его необходимо высушить. Высушивание геля испарением при нормальных условиях вызывает повышение давления в капиллярах, что приводит к усадке сетки геля. Высушенный гель называется *ксерогелем*. Капиллярное давление в полимерных гелях обычно больше, чем в коллоидных гелях, поскольку каналы в них обычно намного мельче, следовательно, при высушивании полимерных гелей могут возникнуть серьезные проблемы, связанные с короблением и растрескиванием. Во избежание этих проблем используются два общих подхода. Первый подход связан с использованием химических

веществ, называемых *химическими добавками для контроля высыхания* (ХДКВ<sup>38</sup>), добавляемых к раствору прекурсора до стадии гелеобразования для обеспечения относительно быстрого высыхания. Механизм действия этих добавок ясен не до конца. Второй подход связан с удалением жидкости в условиях *сверхкритического высушивания*, устраняющих границу раздела жидкость-пар, тем самым предотвращая развитие капиллярных напряжений. В этом случае наблюдается относительно небольшая усадка геля. Высушенный таким образом гель, называемый *аэрогелем*, является хрупким и подвержен существенной усадке на стадии спекания.

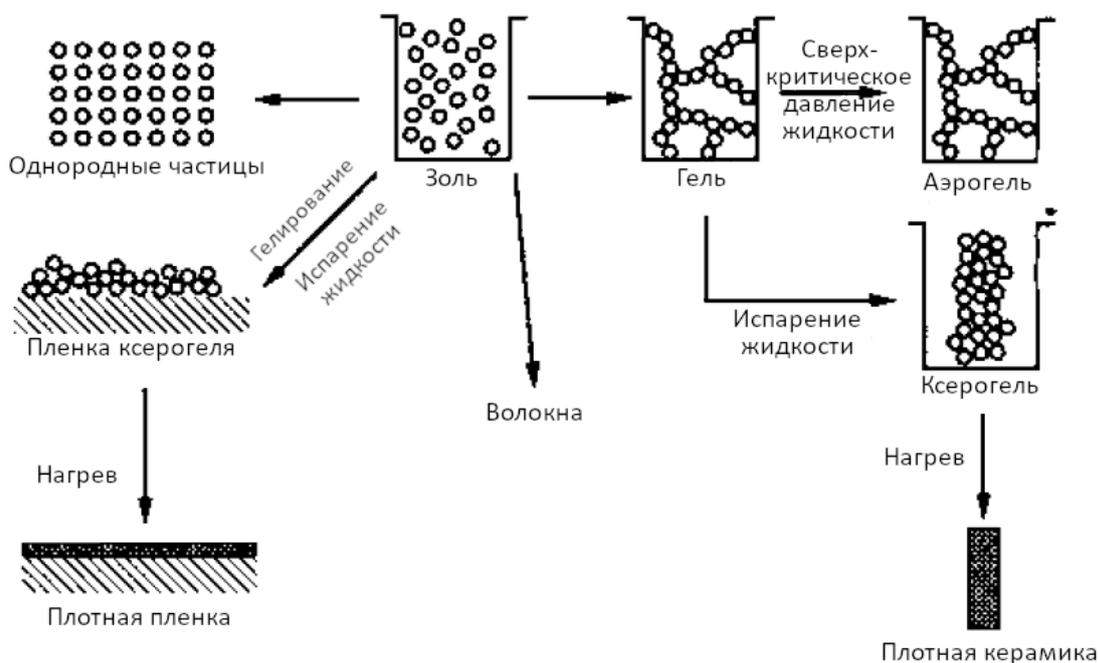


Рисунок 5.1. Схема возможных направлений золь-гель технологии [1]

Ксерогели и аэрогели, как правило, имеют аморфную структуру даже после высыхания и содержат мелкие поры, обычно одинакового размера. Эти характеристики ксерогелей обеспечивают им равномерное уплотнение во время *спекания*, что весьма благоприятно при получении плотной керамики. По сравнению с традиционными технологиями получения керамик, включающими компактирование и спекание порошка, состоящего из кристаллических частиц, характерным преимуществом золь-гель технологии является снижение температуры спекания, особенно в случае использования полимерных гелей. В некоторых случаях (для кристаллизующихся составов) кристаллизация геля до момента окончания уплотнения может ограничивать скорость спекания. Конкуренция между механизмами уплотнения и кристаллизации в процессе спекания рассмотрена в Главе 11.

Использование золь-гель метода может обеспечить существенные преимущества, такие как возможность получения изделий сложной формы непосредственно из геля (например, монолитов, пленок, волокон и частиц), возможность контроля химического состава и микроструктуры, возможность снижения температуры спекания. Однако метод имеет и ряд недостатков. Многие алкоксиды металлов являются довольно дорогими, и большинство из них очень чувствительны к влаге, поэтому с ними следует работать в сухой среде (например, в перчаточном боксе с инертной атмосферой). Значительная усадка геля во время высушивания и спекания затрудняет контроль размеров крупных

<sup>38</sup> В иностранной литературе используется термин *drying control chemical additives* – DCCAs (прим.ред.)

изделий. Также часто бывает затруднено высушивание гелей толщиной более нескольких миллиметров или высушивание пленки толщиной более ~1 мкм без образования трещин. По этой причине золь-гель метод редко используется для производства изделий большой толщины. Вместо этого он нашел широкое применение в производстве небольших или тонких продуктов, таких как пленки, волокна и порошки. Ожидается, что в будущем использование золь-гель метода значительно расширится.

## 5.2. ТИПЫ ГЕЛЕЙ

### 5.2.1. Коллоидные гели

Коллоидные гели состоят из образующих сетку безводных частиц, соединенных вместе действием поверхностных сил. Структура частиц при этом обычно соответствует структуре объемного материала (твердого тела) того же состава. Например, коллоидные частицы  $\text{SiO}_2$  имеют ту же структуру, что и кварцевое стекло, полученное плавлением. Гидроксильные группы присутствуют только на поверхности частиц. Поры в коллоидных гелях намного больше, чем в полимерных. Следовательно, напряжения, вызванные действием капиллярных сил во время высушивания, в таких гелях меньше, как и усадка. Более крупные поры обуславливают и большую проницаемость коллоидных гелей, что в сочетании с более низким капиллярным давлением снижает вероятность растрескивания во время высыхания. Структура высушенного геля характеризуется относительно высокой пористостью (~ 70–80%) и большими по сравнению с размером частиц порами, (средний размер пор обычно в 1–5 раз превышает размер частиц).

В Главе 4 были рассмотрены факторы, влияющие на стабильность коллоидных суспензий. Коллоидные гели обычно получают уменьшением объема стабильной коллоидной суспензии за счет испарения некоторой части жидкости или снижения ее стабильности путем добавления электролита, такого как кислота, основание или соль металла. В результате этого в суспензии начинают преобладать Ван-дер-Ваальсовы силы притяжения, и частицы прилипают друг к другу, образуя сетку. Способы получения гелей  $\text{SiO}_2$  из мелких частиц (~ 0,05–0,2 мкм), образованных окислением в пламени (иногда называемых пирогенным кремнеземом), были описаны Рабиновичем и др. [2, 3], а также Шерером и Луонгом [4]. Этот класс гелей имеет разительный контраст свойств по сравнению с полимерными гелями, приготовленными из алкоксидов кремния.

Структура ксерогеля оказывает существенное влияние на его спекание и получение конечного изделия. Уплотнение аморфных материалов при спекании происходит за счет вязкого течения. Из-за большого размера пор (следовательно, меньшей движущей силы уплотнения) коллоидные гели спекаются при температурах, значительно превышающих температуру стеклования  $T_g$ . Напротив, полимерные гели, с гораздо более мелкими порами, спекаются вблизи  $T_g$ . Для коллоидных гелей  $\text{SiO}_2$  (с размером частиц  $\approx 50$  нм) спекание проводят в диапазоне 1200–1500 °С.

Использование коллоидных гелей неэффективно при изготовлении плотной керамики из кристаллических частиц, поскольку большой размер пор по сравнению с размером частиц термодинамически неблагоприятен для достижения высокой плотности (см. Главу 9). Тенденция в технологии производства кристаллических керамик, как было указано ранее, заключается в использовании мелких частиц, которые равномерно упаковываются из стабильных коллоидных суспензий (рисунок 5.2).

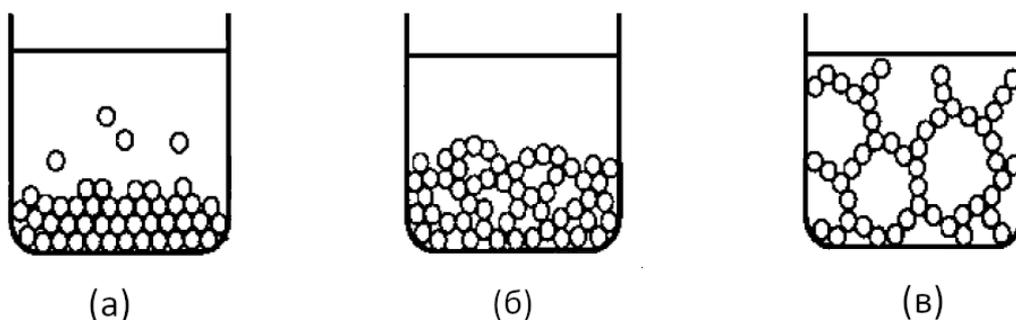


Рисунок 5.2. Сравнение структуры осадков, образованных из (а) стабильной и (б) флокулированной коллоидной системы со структурой (в) коллоидного геля

В то время как полимерные гели все еще продолжают оставаться предметом серьезных научных исследований и публикаций, коллоидные гели стали элементом одних из наиболее успешных промышленных применений золь-гель технологии. Одним из первых применений коллоидных гелей в промышленности стала технология получения ядерного топлива в конце 1950-х годов [5]. Целью работы было приготовление небольших сфер (размером в несколько десятков микрон) радиоактивных оксидов  $(Th,U)O_2$ , используемых в качестве топлива для ядерных реакторов. Преимущество золь-гель метода состоит в том, что он позволяет формировать сферические частицы и избегать образования вредной пыли, которая может выделяться при обычных методах обработки керамик. Сферические частицы были получены путем диспергирования водного золя в несмешивающейся органической жидкости, в результате чего золь образовывал небольшие капельки, каждая из которых впоследствии превращалась в гель. Коллоидный золь-гель метод также применяется для изготовления пористых оксидов для носителей катализаторов [6] и хроматографических колонок [7].

Для образования многокомпонентных гелей, содержащих более одного катиона металла (например,  $SiO_2$ , легированного  $TiO_2$ ), использование коллоидных гелей обычно включает смешивание двух или более зольей (например, зольей  $SiO_2$  и  $TiO_2$ ) или добавление раствора соли металла (например,  $Ti$ ) в золь (например,  $SiO_2$ ) с последующим гелеобразованием. Диапазон химической однородности гелеобразного материала в лучшем случае соответствует порядку размера частиц, содержащих от  $10^3$  до  $10^9$  молекул. Когда концентрация примеси мала (т.е. менее нескольких процентов), достижение хорошей химической однородности осложняется. Использование полимерных гелей обычно обеспечивает исключительную химическую однородность, поскольку смешивание может быть достигнуто на молекулярном, а не на коллоидном уровне.

### 5.2.2. Полимерные гели

Полимерные гели представляют собой пространственную сетку, которая образуется в результате переплетения и сшивания растущих полимерных цепей или полимерных кластеров, возникающих в результате гидролиза, конденсации и полимеризации прекурсоров в растворе. Основное внимание будет уделено полимерным гелям, образованным из алкоксидов металлов. В зависимости от условий получения, структура полимерных цепей может значительно варьироваться. Полимеризация продуктов гидролиза алкоксидов кремния, например, может привести к образованию сложной разветвленной сетки (см. рисунок 5.3) но при определенных условиях (например, при низкой концентрации воды) разветвление будет незначительным.

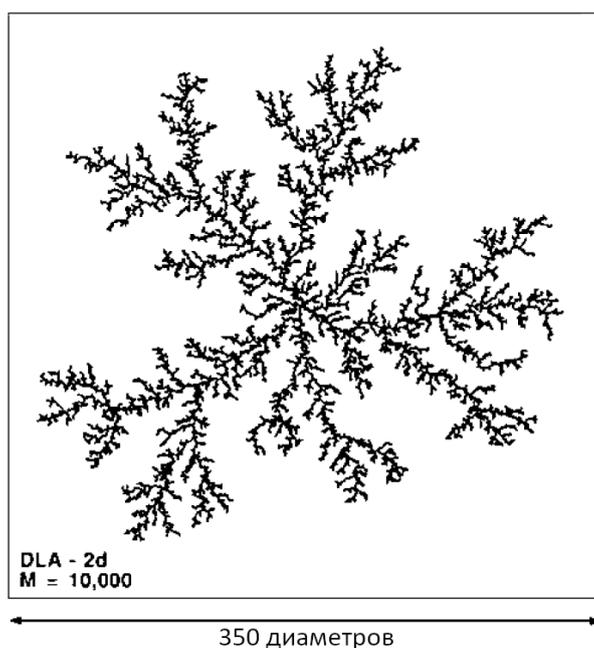


Рисунок 5.3. Фрактальный полимер, полученный разветвлением полифункционального мономера. Компьютерное моделирование для двумерного случая [8]

Гелеобразование сопровождается резким увеличением вязкости, что фактически приводит к «замораживанию» структуры полимера. На этом этапе гель состоит из слабо связанной аморфной структуры и сети очень тонких пор, заполненных жидкостью. Объем пор, заполненных жидкостью, очень велик, обычно 90–95% от общего объема, а диаметры каналов пор, как правило, составляют порядка 2–10 нм. Структура геля может существенно измениться при последующем старении и удалении жидкости (высушивании). При определенных условиях во время старения может наблюдаться сильная усадка геля при вытеснении жидкости. Из-за очень малого диаметра пор во время обычного испарения жидкости возникают сильные капиллярные напряжения, поэтому полимерные гели очень склонны к растрескиванию. Капиллярные напряжения эквивалентны внешним сжимающим напряжениям. Таким образом, удаление жидкости испарением разрушает слабую полимерную сетку и приводит к дополнительному сшиванию полимерной структуры. Сшивание и растрескивание<sup>39</sup> геля продолжается до тех пор, пока структура не сможет выдержать сжимающее действие капиллярных напряжений. В зависимости от структуры пористость высушенного геля может составлять от ~30 до 70%.

По сравнению с коллоидным гелем, влияние структуры высушенного полимерного геля на его спекание является более выраженным и сложным. Средний размер пор полимерных гелей обычно намного меньше, чем у коллоидных гелей, поэтому движущая сила спекания (которая обратно пропорциональна радиусу поры) обычно намного выше. Результатом этого является снижение температуры спекания полимерных гелей. Например, в случае SiO<sub>2</sub> спекание полимерных гелей (по механизму вязкого течения) обычно происходит в интервале температур между 800 и 1000 °С.

Локальная химическая структура также оказывает существенное влияние на спекание полимерных гелей. Несмотря на то, что во время высушивания происходит некоторое разрушение гелевой структуры, структура твердой фазы, составляющей высушенный гель, не идентична структуре стекла, полученного, например, путем плавления. Данные свидетельствуют о том, что для частиц геля характерны меньшее

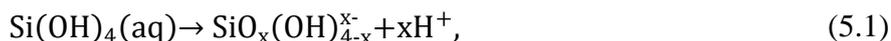
<sup>39</sup> Применительно к случаю растрескивания геля в процессе высушивания в иностранной литературе используется термин collapse (прим.ред.)

количество шивок и дополнительный свободный объем по сравнению с расплавленным стеклом [9]. Это означает, что в процессе спекания структура геля изменится, стремясь стать более сшитой, с соответствующим уменьшением свободного объема и площади поверхности.

Несмотря на то, что существует множество потенциальных вариантов использования полимерных гелей, наиболее важным их применением на сегодняшний день является получение тонких пленок. Как будет показано далее, получение тонких пленок данным методом имеет множество преимуществ, однако даже в этом случае не удастся избежать проблем (например, растрескивания), если толщина пленок превышает 1 мкм.

### 5.3. ПОЛУЧЕНИЕ ГЕЛЕЙ ГИДРОКСИДА КРЕМНИЯ

Химия диоксида кремния в водных системах (например, в силикате натрия) подробно описана в работе Айлера [10]. Соединения кремния гидролизуются даже в разбавленной кислоте, и, как показано на рисунке 5.4, основным продуктом при значениях pH раствора ниже ~ 7 является кремниевая кислота  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , часто называемая монокремниевой или ортокремниевой кислотой, или растворимым кремнеземом [11]. Группа Si-OH называется *силанольной* группой, соответственно  $\text{Si}(\text{OH})_4$  содержит четыре силанольные группы. При значениях pH выше 7 при дальнейшем гидролизе образуются анионные частицы:



где  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  (при  $x = 1$ ) является основным продуктом взаимодействия.

Поскольку  $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$  является очень слабой кислотой,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  в заметных количествах присутствует только при значениях pH выше ~ 12 (рисунок 5.4).

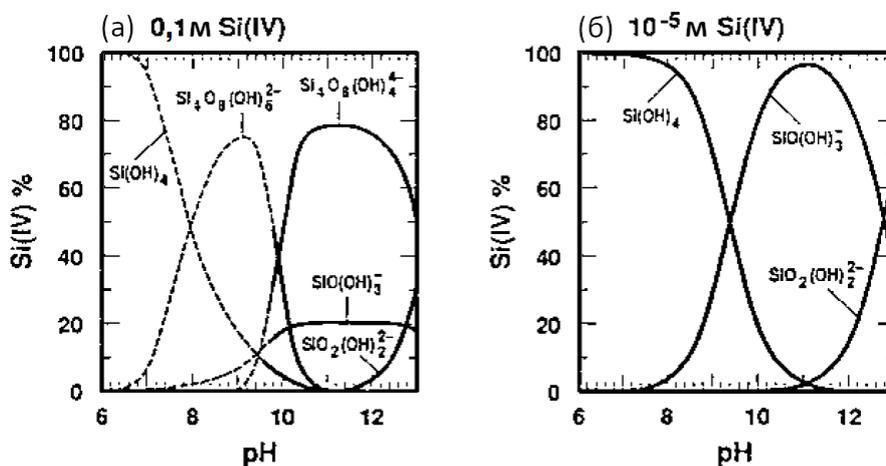


Рисунок 5.4. Распределение частиц при 25 °C в (а)  $10^{-1}$  м Si (IV) и (б)  $10^{-5}$  м Si (IV).  
Ионная сила  $I = 3$  м [11]

Растворы кремниевой кислоты медленно густеют с образованием геля. Поскольку такой гель внешне похож на органические гели, предполагалось, что  $\text{Si}(\text{OH})_4$  полимеризуется в силоксановые цепи (то есть цепи со связями Si-O-Si), которые разветвляются и сшиваются, как и многие органические полимеры. Однако в работе Айлера [10] было убедительно показано, что кремниевая кислота полимеризуется в дискретные *частицы*, которые, в свою очередь, объединяются в цепи и формируют сеть.

Полимеризация такого геля происходит в три стадии:

1. Полимеризация мономеров с образованием частиц.
2. Рост частиц.
3. Связывание частиц в цепочки, затем в сети, которые простираются на весь объем жидкой среды.

В растворной химии силикатов термин *полимеризация* обычно используется в самом широком смысле и включает реакции, которые приводят к увеличению молекулярной массы диоксида кремния, включая конденсацию силанольных групп с образованием молекулярно связанных частиц большего размера, будь то полимерные соединения, частицы или сети частиц.



Реакции конденсации протекают таким образом, чтобы максимально увеличить количество связей Si-O-Si и минимизировать количество концевых гидроксильных групп за счет конденсации. Таким образом, при конденсации геля сначала образуются кольца, к которым присоединяются мономеры, приводя к появлению частиц, которые, в свою очередь, конденсируются до более компактного состояния в результате выхода групп OH на поверхность. Частицы служат зародышами для дальнейшего роста, контролируемого процессом Оствальдовского созревания (см. Главу 9). Мелкие частицы растворяются, а более крупные растут, так что количество частиц уменьшается, но средний размер частиц увеличивается. Повышение температуры, особенно при значениях pH >7, способствует ускорению роста частиц в связи с увеличением растворимости мономера. После образования гелевой сетки, структура становится более прочной, поскольку перешейки между частицами разрастаются из-за переосаждения диоксида кремния в области контакта. Схема процесса полимеризации водного диоксида кремния приведена на рисунке 5.5.

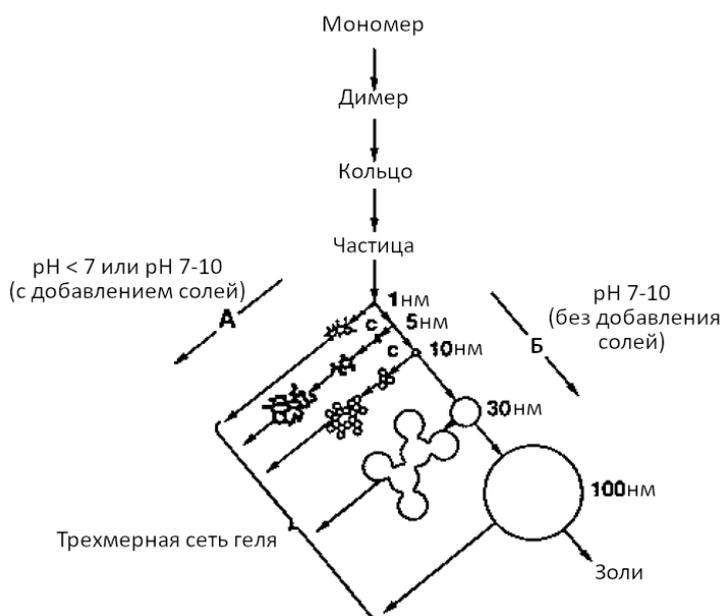


Рисунок 5.5. Полимеризация диоксида кремния. В основном растворе (Б) частицы золя увеличиваются в размерах с уменьшением их числа; в кислотном растворе или в присутствии флокулирующих солей (А) частицы объединяются в трехмерные сети и образуют гели [10]

### 5.3.1. Влияние pH

При рассмотрении влияния pH на полимеризацию растворов диоксида кремния целесообразно выделить три области pH [1,10]:  $\text{pH} \leq 2$ ,  $\text{pH} \approx 2-7$  и  $\text{pH} \geq 7$  (рисунок 5.6). Значение pH, равное двум, рассматривается как граничное, то есть как точка нулевого заряда (ТНЗ), в которой поверхностный заряд равен нулю, а также как изоэлектрическая точка (ИЭТ), в которой электрофоретическая подвижность равна нулю (Глава 4). При значении pH равном семи или выше него, растворимость и скорость растворения диоксида кремния максимальны, кроме этого, ощутимый поверхностный заряд создает значительное отталкивание, так что рост частиц происходит без агрегации или гелеобразования. Золи диоксида кремния имеют максимальную стабильность при  $\text{pH} \approx 2$  и минимальную стабильность с быстрым гелеобразованием при  $\text{pH} \approx 6$ .

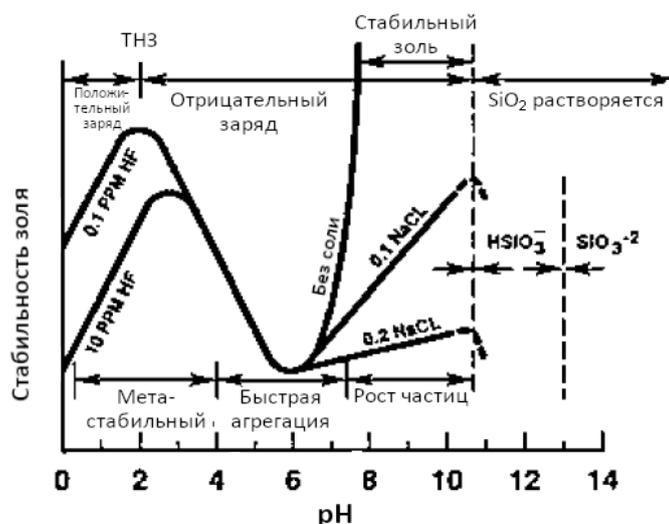
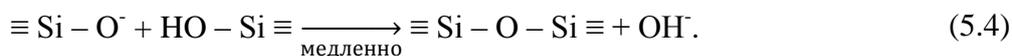
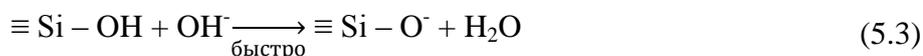


Рисунок 5.6. Влияние pH на стабильность водного коллоидного раствора диоксида кремния [10]

#### 5.3.1.1. Полимеризация в диапазоне pH от 2 до 7

Поскольку время, необходимое для образования геля, уменьшается с увеличением значения pH от 2 до 6, предполагается, что выше ИЭТ скорость гелеобразования пропорциональна концентрации  $\text{OH}^-$ . Основно-катализируемая полимеризация происходит по нуклеофильному механизму в соответствии со следующей последовательностью реакций:



Поверхностные силанольные группы переходят депротонированную форму в зависимости от их кислотности, которая определяется другими заместителями у атома кремния. При замене основных OR и OH групп на O-Si, понижение электронной плотности на Si увеличивает кислотность протонов на оставшихся SiOH группах. При любом распределении заместителей (лигандов), наиболее кислыми будут самые конденсированные силанолы (те, в которых больше связей кремний-кислород), они, скорее всего, и будут переведены в депротонированную форму в соответствии с уравнением (5.3). Следовательно, конденсация по уравнению (5.4) происходит предпочтительно между более конденсированными частицами и менее

конденсированными нейтральными частицами. Образование димеров идет медленно (см. уравнение 5.4), но сразу после образования димеры реагируют с мономерами с образованием тримеров, которые, в свою очередь, реагируют с мономерами с образованием тетрамеров. Циклизация (образование колец) происходит быстро из-за близости концов цепи и быстрого расхождения реагирующих частиц. Циклические тримеры также могут образовываться, но деформация, возникающая в результате уменьшения валентных углов Si-O-Si, делает их гораздо менее стабильными в этом диапазоне pH. Тем не менее, как будет показано ниже, они довольно стабильны при значениях pH выше 12.

Дальнейший рост происходит за счет непрерывного добавления частиц с низкой молекулярной массой к более конденсированным частицам (путем обычной полимеризации или Оствальдовского созревания) и за счет агрегации частиц с образованием цепочек и сетей. Вблизи ИЭТ, где отсутствует электростатическое отталкивание, рост и агрегация протекают одновременно и могут быть неразличимы. Однако рост частиц замедляется, когда частицы достигают размера 2–4 нм, что связано с низкой растворимостью диоксида кремния в этом диапазоне pH (рисунок 5.7). В этом диапазоне гели представляют собой цепи и сети очень мелких частиц. Присутствие соли (например, NaCl) мало влияет на гелеобразование в этом диапазоне pH.

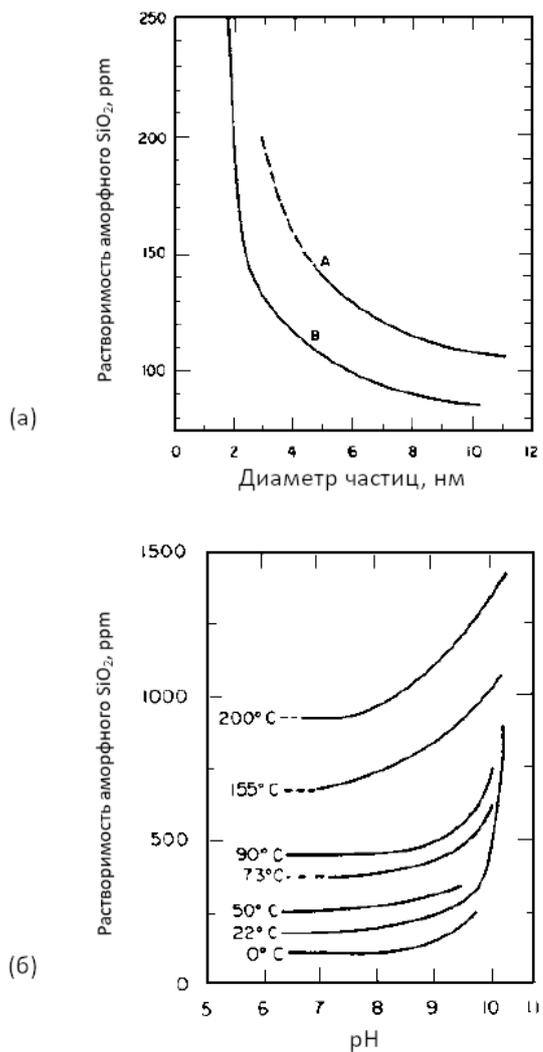


Рисунок 5.7. (а) Зависимость растворимости аморфного диоксида кремния от диаметра частиц в воде при 25 °С: частицы А получены при 80–100 °С и pH 8, частицы Б получены при 25–50 °С и pH 2,2. (б) Зависимость растворимости аморфного диоксида кремния от pH при различных температурах [10]

### 5.3.1.2. Полимеризация при $pH \geq 7$

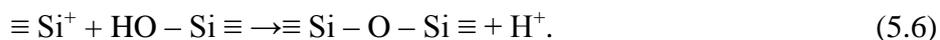
Полимеризация происходит по тому же нуклеофильному механизму, который описывается уравнениями (5.3) и (5.4). Однако в этом диапазоне pH более конденсированные частицы, вероятно, будут ионизированы и, следовательно, будут взаимно отталкиваться. Рост частиц происходит за счет добавления мономеров к конденсированным частицам, а не за счет агрегации. Частицы диаметром от 1 до 2 нм образуются за несколько минут. При значениях pH выше  $\sim 12$ , когда большинство силанольных групп находится в депротонированной форме, продукты конденсации представляют собой циклические тримеры и тетрамеры. Циклические тримеры стабильны в этом диапазоне pH, потому что плоская циклическая конфигурация обеспечивает максимальное разделение заряда между депротонированными группами.

Из-за большей растворимости диоксида кремния в этом диапазоне pH и большей зависимости растворимости от размера частиц (рисунок 5.7), рост первичных частиц происходит в результате Оствальдовского созревания. Частицы быстро растут до размера 5–10 нм, скорость роста зависит от температуры. Поскольку процесс созревания происходит за счет растворения частиц меньшего размера и повторного осаждения на более крупных частицах, скорость роста зависит от распределения частиц по размерам.

В отсутствие солей электростатическое отталкивание между частицами приводит к образованию стабильных золей, не содержащих цепочек или агрегатов. Добавление соли (например, NaCl) приводит к уменьшению толщины двойного электрического слоя (Глава 4), тем самым снижая стабильность золя и резко сокращая время гелеобразования (рисунок 5.6).

### 5.3.1.3. Полимеризация при $pH \leq 2$

Поскольку время гелеобразования уменьшается при понижении  $pH \leq 2$ , можно предположить, что скорость полимеризации пропорциональна концентрации  $H^+$ . Механизм кислотно-катализируемой полимеризации не ясен. Айлером был предложен механизм, в котором участвует интермедиат *иона кремния*  $\equiv Si^+$ :



Однако Бринкер и Шерер [1] предполагают, что при полимеризации продуктов гидролиза алкоксидов кремния, обсуждаемой в следующем разделе, процесс конденсации, скорее всего, протекает через ассоциативный интермедиат  $\equiv SiOHR(OH_2)^+$ .

В отсутствие фторид-ионов растворимость диоксида кремния в этом диапазоне pH очень низкая, а при умеренной кислотности ( $pH = 0-2$ ) кремниевые частицы не должны быть сильно ионизированы. Следовательно, вполне вероятно, что образование и агрегация первичных частиц происходят вместе, и Оствальдовское созревание мало способствует росту после того, как частицы превысят диаметр  $\sim 2$  нм. В результате, гелевые сетки состоят из очень мелких частиц. Следы  $F^-$  или добавление HF приводят к сокращению времени гелеобразования и образованию гелей, подобных тем, которые образуются при pH выше двух. Поскольку ионы  $F^-$  и  $OH^-$  имеют одинаковый размер, они имеют одинаковое влияние на кинетику полимеризации.

## 5.4. АЛКОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

Алкоксиды металлов являются наиболее распространенными прекурсорами, используемыми в золь-гель технологии, поскольку они легко реагируют с водой. Эти соединения также используются в синтезе тонких оксидных порошков (например, в методе Штобера, описанном в Главе 2). Алкоксиды металлов представляют собой класс комплексных соединений, которые имеют общую формулу  $M(OR)_z$ , где  $M$  – металл с валентностью  $z$ , а  $R$  – алкильная группа. Их можно рассматривать как производные либо спирта, в котором гидроксильный водород заменен на металл, либо гидроксида металла, в котором водород заменен алкильной группой. Соответственно, химическая структура алкоксидов металлов включает группы металл-кислород-углерод. Алкоксиды металлов также упоминаются в литературе как *металлоорганические* соединения, однако называть алкоксиды *металлоорганическими* соединениями неправильно.Metalloorganic<sup>40</sup> соединения, в отличие от большинства алкоксидов, имеют (M-C) связь металл-углерод, тогда как комплексные<sup>41</sup> соединения не обязательно должны иметь прямые связи между M и C.

Синтез и свойства алкоксидов металлов подробно рассмотрены в работе Брэдли и др. [12], а некоторые важные реакции синтеза описаны в обзорной статье [13]. Далее будут рассмотрены лишь некоторые из основных особенностей золь-гель технологии керамики и стекла.

### 5.4.1. Получение

Метод, используемый для получения алкоксида металла, обычно зависит от электроотрицательности металла. Основные методы можно разделить на две группы: (1) реакции между металлами и спиртами для более электроположительных металлов (т.е., с относительно низкими значениями электроотрицательности) и (2) реакции с участием хлоридов металлов для менее электроположительных металлов или электроотрицательных элементов (т.е., с относительно высокими значениями электроотрицательности). Кроме того, существуют специфические методы, которые можно использовать для синтеза некоторых алкоксидов. К ним относятся реакции обмена спиртов или алкоголиза, реакции переэтерификации между алкоксидами и сложными эфирами и реакции этерификации между оксидами или гидроксидами и спиртами.

#### *Реакции между металлами и спиртами*

Алкоксиды более электроположительных металлов с валентностью до 3 могут быть получены простой реакцией:



Природа алкокси группы также оказывает существенное влияние на такие реакции. Например, натрий бурно реагирует с метанолом и этанолом, но скорость его реакции с изопропанолом значительно ниже, а с *трет*-бутанолом чрезвычайно низкая. Для щелочных металлов (например, Li, Na, K) и щелочноземельных металлов (например Ca, Sr, Ba) реакция протекает без использования катализатора. Однако бериллий, магний, алюминий, лантаноиды и иттрий требуют наличия катализаторов для начала реакции со

<sup>40</sup> В иностранной литературе используется термин organometallic (прим.ред.)

<sup>41</sup> В иностранной литературе для обозначения комплексных соединений с органическими лигандами используется термин metal-organic (прим.ред.)

спиртами. В зависимости от металла используются различные катализаторы, такие как  $I_2$ ,  $HgCl_2$  и  $BeCl_2$ . Хотя механизм этих каталитических реакций не совсем понятен, одно из предположений состоит в том, что катализатор способствует удалению с поверхности металла пассивирующего оксидного слоя.

#### *Реакции с участием хлоридов металлов*

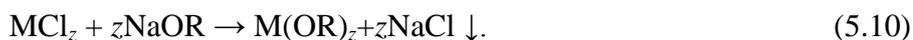
В случае менее электроположительных металлов или электроотрицательных элементов алкоксиды можно получить с использованием безводных хлоридов. Для некоторых элементов с высокой электроотрицательностью, таких как бор, кремний и фосфор, эффективна прямая реакция между хлоридами и спиртами:



Однако обычно для полного протекания реакции необходимо использовать основания, например аммиак:



Реакция, описываемая уравнением (5.9), представляет собой наиболее полезный метод получения многих алкоксидов (включая Zr, Hf, Si, Ti, Fe, Nb, Ge, V, Ta, Th, Sb, U и Pu) и широко используется в промышленности. Также удобным подходом является проведение реакции между безводными хлоридами металлов и алкоксидом натрия в присутствии избытка спирта и инертного растворителя, такого как бензол или толуол:



Природа алкокси группы оказывает существенное влияние на получение алкоксидов по реакции с участием хлоридов металлов и спиртов. Для низших спиртов с прямой цепью, таких как метанол и этанол, спирт относительно просто реагирует с хлоридом металла и основанием. Однако для других спиртов побочные реакции могут играть доминирующую роль, так что выход алкоксида обычно невелик.

#### *Другие методы*

Алкоксиды щелочных металлов можно также получить растворением гидроксида металла в спирте. Например, этилат натрия можно получить из гидроксида натрия и этанола:



Алкоксиды некоторых высокоэлектроотрицательных элементов (например, B, Si, Ge, Sn, Pb, As, Se, V и Hg) могут быть получены реакцией *этерификации* между оксидом и спиртом:



Реакции, описываемые уравнениями (5.11) и (5.12) обратимы, так что образовавшуюся воду необходимо постоянно удалять. На практике это обычно делается с использованием таких растворителей, как бензол или ксилол, которые образуют с водой *азеотропы*. Азеотропная смесь ведет себя как единое вещество в том смысле, что пар, образующийся при перегонке, имеет тот же состав, что и жидкость, и его можно легко фракционировать путем перегонки.

Алкоксиды металлов обладают способностью обмениваться алкоксидными группами со спиртами, что было использовано при получении новых алкоголятов для различных металлов, включая Zn, Be, B, Al, Si, Sn, Ti, Zr, Ce, Nb, Nd, Y и Yb. Реакция называется спиртовым обменом или *алкоголизом*. В общем виде реакцию можно записать как:

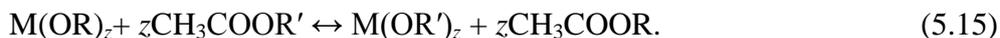


Для завершения реакции спирт ROH, образующийся в реакции, удаляют отгонкой. Для более эффективного удаления спирта используются образующие со спиртом азеотропы бензол или ксилол. В качестве примера можно привести алкоголиз изопропилата алюминия *n*-бутанолом для получения *n*-бутилата алюминия:



где верхние индексы *i* и *n* относятся к вторичным (или изо) и нормальным алкильным радикалам, соответственно.

Алкоксиды металлов подвергаются *переэтерификации* сложными эфирами карбоновых кислот, что также дает возможность превращения одного алкоксида в другой. Реакция обратима и может быть записана в виде следующего выражения:



Для завершения реакции требуется фракционная перегонка более летучего сложного эфира CH<sub>3</sub>COOR. Реакции переэтерификации были применены при получении алкоксидов различных металлов, таких как Zr, Ti, Ta, Nb, Al, La, Fe, Ga и V. Например, *трет*-бутилат циркония был получен реакцией между изопропилатом циркония и *трет*-бутиловым эфиром уксусной кислоты с последующей дистилляцией изопропилацетата:



*Двойные алкоксиды* – это алкоксиды металлов с двумя разными катионами металлов, химически объединенными в каждой молекуле или молекулярной частице. Они имеют преимущество перед смесью индивидуальных алкоксидов при приготовлении гелей, поскольку разница в скоростях гидролиза отдельных алкоксидов может вызвать нарушение химической однородности продукта. Двойные алкоксиды нелегко приготовить в керамической лаборатории, но некоторые из них коммерчески доступны по относительно высокой цене. Их стабильность может значительно варьироваться в зависимости от природы двух металлов и алкоксидной группы. Обзор методов, используемых для синтеза двойных алкоксидов представлен в работе Брэдли и др. [12]. Один из методов включает растворение каждого алкоксида в общем растворителе, смешивание растворов и кипячение с обратным холодильником при повышенных температурах. Примером является синтез двойного алкоксида NaAl(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> по реакции между этилатом натрия и этилатом алюминия:



Обзор некоторых двойных алкоксидов, пригодных для получения многокомпонентных керамик представлен в работе Маха [14].

## 5.4.2. Основные свойства

### Физические свойства

Физические свойства алкоксидов зависят в первую очередь от характеристик металла (например, электроотрицательность, валентность, атомный радиус и координационное число) и, во вторую очередь, от характеристик алкильной группы (например, размера и формы). Наблюдается переход от твердых нелетучих ионных алкоксидов щелочных металлов к летучим жидкостям, состоящим из ковалентных алкоксидов элементов с валентностью 3, 4, 5 или 6 (например, Al, Si, Ti, Zr, Sb и Te). При этом алкоксиды металлов с промежуточной электроотрицательностью, такие как La и Y, в основном представляют собой твердые вещества (Таблица 5.1).

На летучесть алкоксидов металлов большое влияние оказывает алкильная группа. Многие метилаты металлов представляют собой твердые нелетучие соединения (например, метилат натрия). Однако по мере увеличения количества метильных групп и уменьшения размера атома, металла метилаты превращаются в сублимируемые твердые вещества или довольно летучие жидкости (например, тетраметилат кремния). Многие алкоксиды металлов связаны межмолекулярным взаимодействием, сила которого зависит от размера и формы алкильной группы. Степень ассоциации алкоксидов металлов иногда описывается средним количеством эмпирических единиц в комплексе. На рисунке 5.8 представлена схема координационного комплекса изопропилата алюминия с молекулярной сложностью равной 3.

Таблица 5.1

**Физическое состояние алкоксидов некоторых металлов с разной электроотрицательностью**

Алкоксид	Состояние
Na(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )	Твердое (разлагается выше ~530К)
Ba(O- <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	Твердое (разлагается выше ~400К)
Al(O- <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 408 К при 1,3 кПа), при комнатной температуре кристаллы
Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 442 К при атмосферном давлении)
Ti(O- <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 364,3 К при 0,65 кПа)
Zr(O- <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 476К при 0,65 кПа)
Sb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 367 К при 1,3 кПа)
Te(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Жидкость (T <sub>кип</sub> = 363 К при 0,26 кПа)
Y(O- <sup>i</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub>	Твердое (возгоняется при ~ 475К)

Физические свойства алкоксидов следуют двум противоположным тенденциям. Первая заключается в увеличении координационного числа металла за счет образования мостиковых алкоксогрупп. Вторая в экранировании (стерический эффект) алкильных групп, которые препятствуют процессу координации. Степень экранирования зависит от размера и формы алкильной группы. В результате в зависимости от природы алкильной группы могут быть получены алкоксиды с широким разнообразием свойств, от нелетучих полимерных твердых веществ до летучих мономерных жидкостей. В таблице 5.2 приведены температуры кипения и молекулярная сложность некоторых алкоксидов

титана. Несмотря на значительное увеличение молекулярной массы, температура кипения резко снижается от 138,3 °С для этилата до 93,8 °С для *трет*-бутилата. При равной молекулярной массе также происходит резкое снижение температуры кипения разветвленного изопропилата по сравнению с линейным *n*-пропилатом.

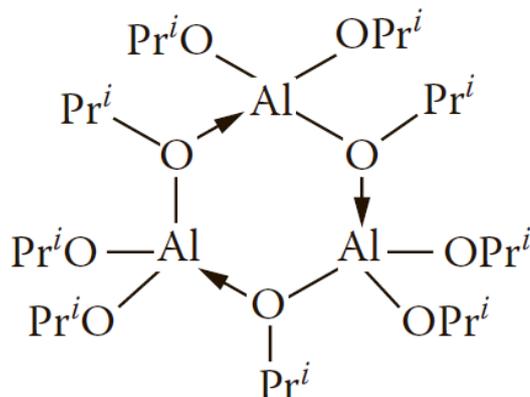


Рисунок 5.8. Координационный комплекс изопропилата алюминия

Таблица 5.2

**Температура кипения и молекулярная сложность  
некоторых алкоксидов титана**

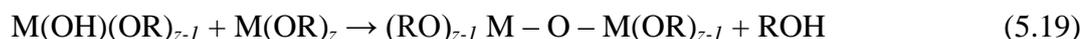
Алкоксид	Молекулярная масса	$T_{\text{кип}}$ (К) при 0,65 кПа	Молекулярная сложность
$\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$	172	(Твердое)	—
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	228	411,3	2,4
$\text{Ti}(\text{O}^n\text{C}_3\text{H}_7)_4$	284,3	410	(Неизвестно)
$\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$	284,3	364,3	1,4
$\text{Ti}(\text{O}^t\text{C}_4\text{H}_9)_4$	340,3	366,8	1,0

*Химические свойства*

Алкоксиды металлов характеризуются высокой склонностью к гидролизу. Во многих случаях алкоксиды настолько чувствительны к следам влаги, что при хранении и обращении с ними необходимо соблюдать особые меры предосторожности. В большинстве экспериментов необходимо использование инертной, сухой атмосферы (использование перчаточного бокса) и обезвоженных растворителей. Гидролиз в избытке воды приводит к образованию нерастворимых гидроксидов или гидратированных оксидов. Однако при добавлении ограниченного количества воды алкоксиды металлов частично гидролизуются с образованием растворимых соединений, которые могут принимать участие в реакциях полимеризации. Начальная стадия включает *реакцию гидролиза*, в которой алкоксидные группы (OR) заменяются гидроксильными группами (OH):



Последующие реакции конденсации с участием гидроксиалкоксида металла дают полимеризуемые частицы со связями M-O-M плюс спирт (ROH) или воду в качестве побочного продукта:





Поскольку большинство алкоксидов металлов, содержащих низшие алифатические алкильные группы, на самом деле являются координированными комплексами, а не отдельными молекулами (рисунок 5.8), реакции, описываемые уравнениями (5.18) – (5.20) следует рассматривать как несколько упрощенные. Скорость гидролиза алкоксидов металлов зависит от характеристик металла и алкильной группы. Скорость гидролиза алкоксидов кремния одна из самых медленных, а для алкоксидов металлов она увеличивается по мере уменьшения длины алкильной группы.

В избытке воды алкоксиды алюминия [15] сначала образуют моногидроксид (бёмит), который позже может превращаться в тригидроксид (байерит)<sup>42</sup>:

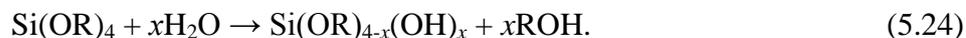


Алкоксиды бора при взаимодействии с избытком воды образуют оксид или борную кислоту. Образование оксида можно записать в виде:



Если целью является достижение хорошей химической гомогенности продуктов высушивания полимерных гелей, то необходимо избегать реакций полимеризации по уравнениям (5.21) – (5.23), поскольку они приводят к образованию нерастворимых осадков.

Алкоксиды кремния демонстрируют другой тип реакций. Они образуют растворимые *силанолы* в избытке воды вместо нерастворимого оксида или гидроксида. Реакцию гидролиза можно записать в виде:



Полный гидролиз, приводящий к образованию мономера кремниевой кислоты  $Si(OH)_4$ , обычно не происходит, кроме как при низком pH и высокой концентрации воды. В большинстве условий конденсация силанольных групп происходит до замены всех OR групп на гидроксильные, что приводит к образованию полимерных частиц, как, например, в уравнениях (5.19) и (5.20).

Алкоксиды металлов растворимы в соответствующих им спиртах. На практике растворение твердых алкоксидов или жидких алкоксидов обычно проводят в соответствующем спирте. Как будет показано далее, для алкоксидов кремния спирт может также выполнять дополнительную функцию, выступая в качестве общего растворителя для алкоксида и воды, когда они не смешиваются. Алкоксиды металлов также обладают способностью обмениваться алкоксидными группами со спиртами, как в уравнении (5.13).

## 5.5. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИЯ АЛКОКСИДОВ КРЕМНИЯ

### 5.5.1. Прекурсоры

Наиболее часто используемыми прекурсорами в золь-гель технологии диоксида кремния являются *тетраэтоксисилан*  $Si(OC_2H_5)_4$ , сокращенно ТЭОС, который также называют тетраэтилортосиликатом или тетраэтилатом кремния, и *тетраметоксисилан*

<sup>42</sup> Продукт реакции в большей степени определяется температурой процесса гидролиза (прим.ред.)

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ , сокращенно ТМОС, также называется тетраметилортосиликатом или тетраметилатом кремния. Физические свойства этих двух прекурсоров приведены в таблице 5.3.

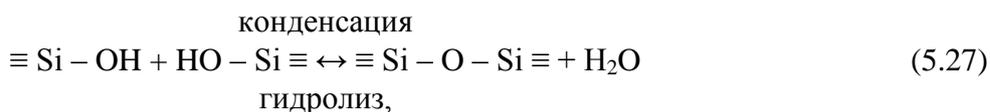
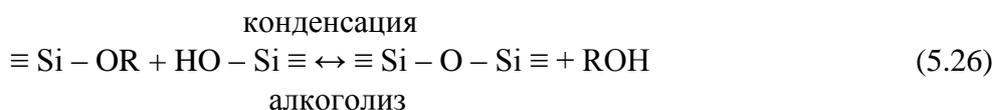
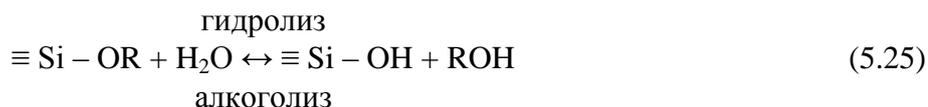
Таблица 5.3

**Физические свойства наиболее часто используемых  
алкоксидов кремния**

Название	Молек. масса	$T_{\text{кип}}$ (К)	Удельный вес (при 293 К)	Показатель преломления (при 293 К)	Растворимость
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ тетраэтоксисилан	208,33	442	0,934	1,3818	Спирты
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ тетраметоксисилан	152,22	394	1,032	1,3688	Спирты

### 5.5.2. Гидролиз и конденсация

Согласно уравнениям (5.18) – (5.20), реакции гидролиза и конденсации алкоксидов кремния могут быть записаны в виде:



где R представляет собой алкильную группу.

Отметим, что также могут протекать обратные реакции. Алкоксиды кремния и вода не смешиваются, поэтому для гомогенизации смеси используется общий растворитель, обычно соответствующий для алкоксигруппы спирт, как показано на рисунке 5.9 для тетраэтоксид кремния  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  [16]. Спирт также может принимать участие в реакциях *этерификации* и *алкоголиза*.

Гели  $\text{SiO}_2$  часто синтезируют с использованием кислот (например, HCl) или оснований (например,  $\text{NH}_3$ ) в качестве катализатора. Гели получают в широком диапазоне концентраций катализатора (от 0,01 до 7 М) и широком диапазоне концентраций реагентов (отношение  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si} - w$ , может составлять от <1 до >50). В таблице 5.4 приведены примеры условий, используемых при синтезе гелей для получения монолитной керамики, волокон, пленок и частиц.

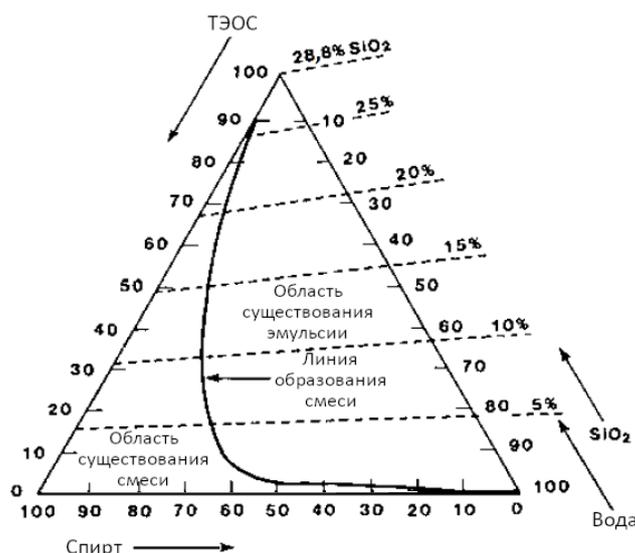


Рисунок 5.9. Тройная фазовая диаграмма ТЭОС, Н<sub>2</sub>О и Синасола (95% С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>ОН, 5% воды) при 25 °С. Для чистого этанола граница области гомогенности немного смещена вправо [16]

Установлено, что условия синтеза оказывают существенное влияние на эволюцию структуры золь-гель гидроксида кремния, что, в свою очередь, влияет на поведение геля во время высушивания и последующего спекания. Часто подходы к синтезу разделяют на катализируемые кислотой и основанием. Можно выделить три категории условий синтеза. В условиях кислотного катализа и низкого значения  $w$  золи состоят из слаборазветвленных полимеров. При основном катализе и высоком значении  $w$  образуются высококонденсированные коллоидные золи. В промежуточных условиях (между кислотным катализом/высоким значением  $w$  или основным катализом/низким значением  $w$ ) золи имеют промежуточные структуры (сильно разветвленные полимеры).

Структура золь-гель гидроксида кремния определяется отношением скоростей реакций гидролиза и конденсации, а также обратных реакций, описываемых уравнениями (5.25) – (5.27). Влияние условий реакции на механизм и кинетику реакций является ключевым вопросом в понимании эволюции структуры гелей.

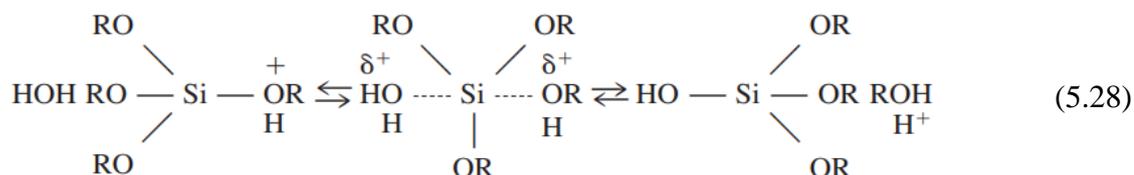
Таблица 5.4

Составы смесей для золь-гель объемных (монолитных) гелей, волокон, пленок и порошков [1]

Типы гелей SiO <sub>2</sub>	Мольный процент (мол.%)					
	ТЭОС	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ОН	H <sub>2</sub> O	HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O:Si (w)
Объемные (монолитные) 1-стадийный кислотный гидролиз	6,7	25,8	67,3	0,2	—	10
1-стадийный основной гидролиз	6,7	25,8	67,3	—	0,2	10
2-стадийный кислотный гидролиз: 1 стадия - кислота	19,6	59,4	21,0	0,01	—	1,1
2 стадия - кислота (A2)	10,9	32,8	55,7	0,6	—	5,1
или 2 стадия - основание (B2)	12,9	39,2	47,9	0,01	0,016	3,7
Волокна	11,31	77,26	11,31	0,11	—	1,0
Пленки	5,32	36,23	58,09	0,35	—	10,9
Монодисперсные сферы	0,83	33,9	44,5	—	20,75	53,61

### Кислотно-катализируемый гидролиз

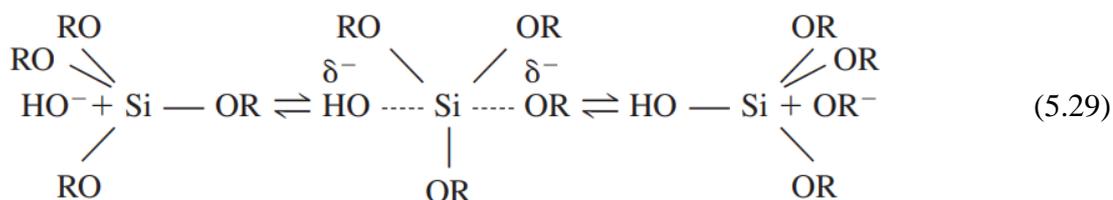
Гидролиз и конденсация происходят за счет реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием протонированных алкоксидных групп [1]. На первом этапе вполне вероятно, что группа OR, связанная с Si, быстро протонируется. Электронная плотность отводится от Si, что делает его более электрофильным и, следовательно, более восприимчивым к воздействию воды. Молекула H<sub>2</sub>O координируется на атом кремния и приобретает небольшой положительный заряд, в то время как положительный заряд протонированного алкоксида соответственно уменьшается. Переходное состояние распадается за счет вытеснения спирта с инверсией Si-тетраэдра:



Конденсация с образованием силоксановых связей происходит либо в результате реакции с образованием спирта (5.26) либо реакций с образованием воды (5.27). Основные виды силанолов, а именно силанолы, содержащиеся в мономерах или слабо разветвленных олигомерах (полимерах с очень короткой цепью), с большой долей вероятности будут протонированы. Таким образом, реакции конденсации вероятны между нейтральными частицами и протонированными силанолами, расположенными на мономерах и концевых группах цепи.

### Основно-катализируемый гидролиз

В основных условиях гидролиз и конденсация также происходят по реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения. Вероятно вода диссоциирует с образованием гидроксильных анионов на первой быстрой стадии. Затем гидроксильный анион атакует Si напрямую, вытесняя OR<sup>-</sup> с последующей инверсией Si-тетраэдра:



Наиболее широко принятый механизм конденсации включает координирование нуклеофильного депротонированного силанола на нейтральные силикатные частицы, как обсуждалось ранее для конденсации в водных растворах кремниевых кислот (5.4). Этот механизм конденсации имеет место при pH выше точек ТНЗ (или ИЭТ) диоксида кремния (pH ≥ 2), потому что поверхностные силанолы депротонированы (т.е. они заряжены отрицательно), и механизм изменяется в зависимости от заряда силанола. Предпочтительной является конденсация между более крупными, более конденсированными частицами (которые содержат больше кислых силанолов), и более мелкими, менее слаборазветвленными частицами. Скорость конденсации максимальна вблизи нейтрального pH, где существуют значительные концентрации как протонированных, так и депротонированных силанолов. Минимальная скорость наблюдается в ТНЗ (или ИЭТ).

### 5.5.3. Рост полимеров

Эволюция структуры коллоидных кремниевых кислот в растворах была исследована на разных масштабных уровнях с использованием разнообразных методов, таких как ядерный магнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, а также рентгенофазовый анализ, рассеяние нейтронов и метод светорассеяния. В работе [1] приведена подробная информация, полученная с помощью этих методов и моделей, предложенных для описания роста полимера и гелеобразования в силикатных системах. На масштабном уровне 1–200 нм, развивающиеся структуры представляют собой не однородные объекты, описываемые евклидовой геометрией, а разреженные структуры, называемые *фрактальными* структурами (пример которых приведен на рисунке 5.3). Фрактальная геометрия обсуждается в классической работе Мандельброта [17], проблемы материаловедения, связанные с концепцией фракталов описаны в работе Федерера [18].

*Массовый фрактал* определяется как объект, масса  $m$  которого увеличивается с увеличением его радиуса  $r$ , в соответствии со следующим выражением:

$$m \propto r^{d_m}, \quad (5.30)$$

где  $d_m$  – *массовая фрактальная размерность* объекта.

Для объекта, описываемого евклидовой геометрией,  $m \propto r^3$ , тогда как для фрактала  $d_m < 3$ , так что плотность фрактала ( $\rho \propto m/r^3$ ) уменьшается по мере увеличения объекта. Поверхностный фрактал имеет площадь поверхности  $S$ , которая увеличивается быстрее, чем  $r^2$ :

$$S \propto r^{d_s}, \quad (5.31)$$

где  $d_s$  – *фрактальная размерность поверхности*.

Объекты, описываемые евклидовой геометрией (плотные сферические частицы), образуются в системах, в которых частицы хотя бы немного растворимы в растворителе (например, водных растворах кремниевой кислоты). В этом случае мономеры могут растворяться и повторно осаждаться до тех пор, пока не будет получена равновесная структура (имеющая минимальную площадь поверхности). В неводных системах (например, растворах алкоксид кремния – спирт – вода) растворимость твердой фазы настолько ограничена, что реакции конденсации практически необратимы. Связи образуются случайно и не могут преобразоваться в равновесную конфигурацию, что приводит к формированию фрактальных полимерных кластеров.

#### 5.5.3.1. Модели роста полимеров

Модели, предложенные для описания процесса роста полимерных цепей кремниевых кислот, делятся на два типа: классические (или равновесные) и кинетические [1, 19–20].

##### *Классические модели роста*

Первая теория роста цепей полимера, сопровождающего гелеобразование, была выдвинута более 50 лет назад Флори [21] и Стокмайером [22]. Согласно их модели, связи образуются случайным образом между соседними узлами на бесконечном дереве Кейли или решетке Бете (рисунок 5.10). Модель качественно описывает появление бесконечного кластера при некоторой критической степени протекания реакции и обеспечивает

возможность предсказания точки гелеобразования. Однако данная модель подверглась некоторой критике, поскольку не дает полной реалистичной картины роста полимерных цепей. Из-за отсутствия «физической природы» дерева Кейли в модели не учитываются циклические конфигурации растущих полимеров. Разветвленные кластеры, образованные на дереве Кейли, имеют массовую фрактальную размерность  $d_m = 4$ . Поскольку объем кластера увеличивается пропорционально  $r^3$ , где  $r$  – радиус кластера, теория предсказывает, что плотность  $\rho$  увеличивается пропорционально  $r$ . Это не имеет физического смысла, поскольку плотность не может неограниченно увеличиваться по мере роста кластера.

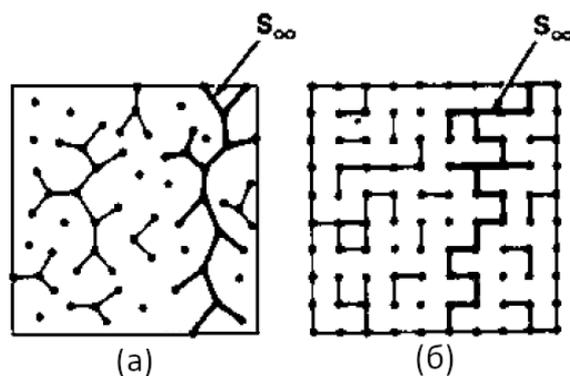


Рисунок 5.10. Схематическое изображение процесса гелеобразования: (а) модель Флори (молекулярная функциональность  $f = 3$ ), (б) перколяция на квадратной решетке. В каждом случае молекула, формирующая остов геля  $S_\infty$  внедряется в золь [23]

### *Кинетические модели роста*

Для кинетических моделей роста цепи полимеров не характерны нереалистичные предположения классической теории, что позволяет с их помощью давать прогнозы относительно роста фрактальной структуры моделируемых структур, хорошо согласующиеся с экспериментальными наблюдениями. Модели основаны на уравнении Смолуховского, описывающем скорость, с которой заданное количество кластеров определенного размера изменяются со временем в процессе агрегации. Большинство кинетических моделей роста рассматривают объекты с самоподобными фрактальными свойствами, то есть они выглядят самоподобными при изменении масштаба – например при смене увеличения микроскопа. В зависимости от условий, рост цепей в коллоидных кремниевых кислотах может происходить преимущественно за счет конденсации мономеров с растущими кластерами (так называемый *мономер-кластерный* рост) или за счет реакции конденсации кластеров либо с мономерами, либо с другими кластерами (*кластер-кластерный* рост). Модели структур, возникающих в результате такого роста, показаны на рисунке 5.11 [19, 24].

Мономер-кластерный или кластер-кластерный рост может быть ограничен скоростью диффузии или скоростью реакции. Модель Виттена и Сандера [25], описывающая *диффузионно-лимитируемую мономер-кластерную агрегацию* (ДЛМКА), предполагает, что мономеры диффундируют один за другим из участков, произвольно удаленных от центрального кластера (рисунок 5.11). Мономеры перемещаются по диффузионному механизму случайного блуждания и необратимо «прилипают» при первом контакте с растущим кластером. Из-за этого мономеры не могут глубоко проникнуть в кластер, не пересекая внешние ветви кластера, которые эффективно экранируют внутреннюю часть кластера от входящих мономеров. Рост происходит преимущественно на внешних участках, в результате чего возникают объекты, в которых плотность уменьшается радиально от центра масс (в трех измерениях  $d_m = 2,45$ ).

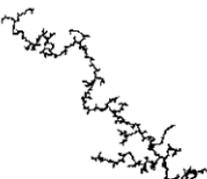
	Реакционно-лимитируемая	Баллистическая	Диффузионно-лимитируемая
Мономер-кластерный рост	Модель Идена  $D = 3,00$	Модель Волда  $D = 3,00$	Модель Виттена – Сандера  $D = 2,50$
Кластер-кластерный рост	РЛМКА  $D = 2,09$	Модель Сазерленда  $D = 1,95$	ДЛМКА  $D = 1,80$

Рисунок 5.11. Структуры, полученные моделированием с использованием различных кинетических моделей роста. Для трехмерных кластеров указаны фрактальные размерности, хотя отображаются их двумерные аналоги. Каждый кластер содержит 1000 первичных частиц. Моделирование Микина [24] из работы [20]

*Реакционно-лимитируемая мономер-кластерная агрегация (РЛМКА)* отличается от ДЛМКА наличием энергетического барьера для образования связи. Эффект этого барьера заключается в снижении скорости конденсации, поскольку прежде, чем мономер и кластер образуют связь, может произойти множество столкновений между ними. В этом процессе все потенциальные участки роста определяются мономерами. Вероятность присоединения к определенному участку при столкновении зависит от локальной структуры, а не от макроструктуры, что обеспечивает возможность закрепления мономера на конкретном участке. РЛМКА описывается моделью Идена [26], первоначально разработанной для клеточных колоний. В рамках этой модели незанятые участки поверхности выбираются случайным образом и заняты с равной вероятностью. Поскольку все участки доступны и заполнены с равной вероятностью, согласно модели Идена происходит образование компактных гладких кластеров ( $d_m = 3$ ). «Отравленная» модель роста Идена [26] представляет собой модификацию модели Идена, согласно которой определенная часть участков не может быть занята, то есть эти участки не участвуют в полимеризации. В зависимости от количества отравленных участков и их распределения, по отравленной модели роста Идена образуются различные структуры: от однородных непористых (нефрактальных) до поверхностных и массовых фракталов.

Модели кластер-кластерной агрегации [27] описывают рост, который возникает, когда «множество» мономеров совершает случайные блуждания, образуя набор кластеров, которые продолжают расти за счет реакций конденсации друг с другом и с оставшимися мономерами. В условиях «ограничения диффузией» (ДЛКА), кластеры необратимо «прилипают» при контакте, тогда как в условиях «ограничения реакцией» (РЛКА) вероятность прилипания меньше единицы. По сравнению с мономер-кластерным ростом, сильное взаимное экранирование сталкивающихся кластеров приводит к образованию очень открытых структур даже в условиях ограничения реакцией. Из рисунка 5.11 также видно, что в отличие от мономер-кластерного роста, кластер-кластерный рост дает объекты без явного центра массы.

### 5.5.3.2. Эволюция структуры коллоидных растворов оксида кремния

В коллоидных растворах оксида кремния скорость конденсации достаточно мала, поэтому предполагается, что РЛКА происходит как при кислотном, так и при основном

катализе. Сшивание полимерных цепей намного сильнее при высоком рН и высоком соотношении  $H_2O:Si$  ( $w$ ), так что в этих условиях образуются сильно разветвленные кластеры, тогда как при низком рН образуются слабоветвленные кластеры. Основываясь на приведенном ранее описании механизмов гидролиза и конденсации, а также на представленных выше моделях роста полимеров, рассмотрим эволюцию структуры коллоидных растворов оксида кремния с помощью кинетических моделей.

$$pH \leq 2$$

И гидролиз, и конденсация происходят по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием протонированных алкоксидных групп. Скорость гидролиза велика по сравнению со скоростью конденсации. Если  $w$  больше  $\sim 4$ , то гидролиз завершится на ранней стадии реакции до начала конденсации. После расходования мономеров происходит конденсация между полностью гидролизованными частицами за счет ограниченной реакции кластер-кластерной агрегации, что приводит к возникновению слабоветвленных структур с массовой фрактальной размерностью  $d_m \approx 2$ .

В условиях недостатка воды ( $w < 4$ ) конденсация происходит до завершения гидролиза. Конденсация между частично гидролизованными частицами должна также происходить за счет ограниченной реакции кластер-кластерной агрегации, но поскольку OR группы эффективно снижают функциональность конденсирующихся частиц, структуры будут менее разветвленными по сравнению со структурами, полученными в условиях с высоким содержанием воды.

$$pH \geq 7$$

Гидролиз и конденсация происходят за счет реакций бимолекулярного нуклеофильного замещения с участием анионов  $OH^-$  и  $Si - O^-$ . Предполагается, что для  $w > 4$  гидролиз всех полимерных частиц будет полным. Реакции растворения являются постоянным источником мономеров. Поскольку конденсация происходит преимущественно между слабокислотными группами, которые имеют тенденцию быть протонированными, и сильно кислыми группами (которые являются депротонированными), рост происходит в основном за счет ограниченной реакции мономер-кластерной агрегации (эквивалентной зародышеобразованию и росту), приводя к образованию компактных нефрактальных структур.

При  $w \ll 4$  негидролизованные участки встраиваются в растущий кластер. Вероятность конденсации на этих участках меньше, чем на гидролизованных. В этих условиях рост описывается «отравленной» моделью Идена. В зависимости от количества и распределения отравленных участков могут возникать массовые фракталы, поверхностные фракталы или однородно пористые объекты. Ожидается, что добавление большего количества воды на второй стадии гидролиза обеспечивает полный гидролиз кластеров, и дальнейший рост должен описываться моделью Идена.

$$pH \approx 2 - 7$$

Гидролиз происходит по *кислотно-катализируемому* механизму, с участием основного протонированного алкоксизаместителя. Конденсация происходит по *основно-катализируемому* механизму, с участием депротонированной силанольной группы. Следовательно, гидролиз будет происходить на мономерах и слабоветвленных олигомерах, которые впоследствии предпочтительно конденсируются с кластерами (мономерно-кластерный рост). Однако доступность мономеров на более поздних стадиях реакции уменьшается с понижением рН. Таким образом, преобладающий механизм роста меняется от мономер-кластерного к кластер-кластерному с уменьшением рН и увеличением времени реакции. В этом диапазоне рН  $\sim 2-7$  можно ожидать появления широкого диапазона структур, от слабоветвленных до сильно разветвленных.

### 5.5.3.3. Реологические измерения

Реологические измерения чаще всего используются для характеристики объемных свойств раствора (например, вязкости), но зависимость реологических свойств от концентрации, молекулярной массы и скорости сдвига может использоваться для получения информации о структуре материала.

На рисунке 5.12 показаны данные об изменении вязкости растворов тетраэтилата кремния  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС), описанных в таблице 5.5. Время резкого увеличения вязкости обычно используется для грубой оценки точки гелеобразования. Точку гелеобразования часто определяют как время, при котором наблюдается быстрое увеличение вязкости, или время достижения заданной вязкости (например,  $1000 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ).

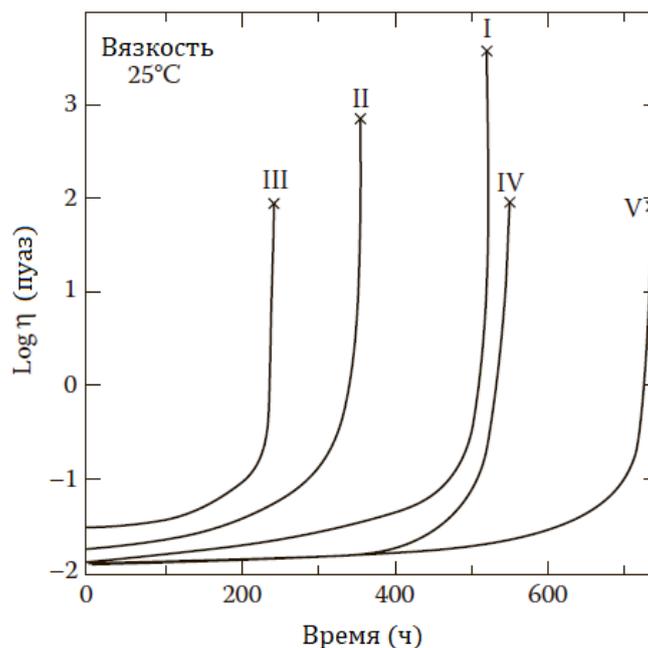


Рисунок 5.12. Зависимости вязкости раствора от времени при гидролизе ТЭОС с кислотным и основным катализом. Крестиками обозначены точки гелеобразования. Образцы I–V указаны в таблице 5.5 [28]

Таблица 5.5

#### Составы и поведение золь-гель систем, исследованных в работах Сакка [28-30]

№	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (г)	$\text{H}_2\text{O}$ (г)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (г)	Молярное отношение ( $w$ ) $\text{H}_2\text{O}$ к $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Катали- затор <sup>a</sup>	Время образования геля (ч)	Возможность получения волокон из геля (вытяжка)
I	169,5	14,7	239,7	1	HCl	525	Да
II	382,0	33,0	83,4	1	HCl	360	Да
III	169,5	292,8	37,5	20	HCl	248	Нет
I V	50	3,8	47,6	1	$\text{NH}_4\text{OH}$	565	Нет
V	50	7,6	47,6	2	$\text{NH}_4\text{OH}$	742	Нет

<sup>a</sup> Молярное отношение HCl или  $\text{NH}_4\text{OH}$  к  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  составляет 0,01 [1].

Реология растворов кремниевой кислоты, полученных из ТЭОС (таблица 5.5), была изучена Сакка и соавторами [28-30] и соотнесена с наблюдаемой способностью определенных составов к образованию волокон (вытяжке). Была измерена зависимость приведенной вязкости  $\eta_{sp}$  (равной  $(\eta_r - 1)$  в уравнении (4.84)) от концентрации диоксида

кремния  $C$  и зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  для случаев кислотного и основного катализа при значениях  $w$  в диапазоне 1–20. На рисунке 5.13 приведено сравнение концентрационной зависимости  $\eta_{sp}/C$  для состава 1 (таблица 5.5) после различных периодов старения ( $t/t_{gel}$ ) с аналогичной зависимостью для материала Ludox® (золь частиц диоксида кремния) и для метасиликата натрия (цепочечные силикаты). Как было показано в Главе 4, значение  $\eta_{sp}$  для золь невзаимодействующих сферических частиц (например, Ludox®) задается соотношением Эйнштейна, которое может быть выражено как:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{K_1}{\rho}, \quad (5.32)$$

где  $K_1$  – константа, равная 2,5,  $\rho$  – плотность частиц.

Можно сделать вывод, что при  $t/t_{gel} = 0,34$  частицы являются компактными и невзаимодействующими.

По мере увеличения отношения  $t/t_{gel}$  зависимость  $\eta_{sp}/C$  от  $C$  усиливается. Согласно уравнению Хаггинса [31], приведенная вязкость растворов цепочечных или линейных полимеров (например, для метасиликатов) определяется выражением:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K_2[\eta]^2 C, \quad (5.33)$$

где  $K_2$  – константа.

Влияние времени старения на характер зависимости  $\eta_{sp}/C$  от  $C$  может быть объяснено с точки зрения изменения структуры оксида кремния от небольших невзаимодействующих частиц к протяженным, слаборазветвленным полимерам.

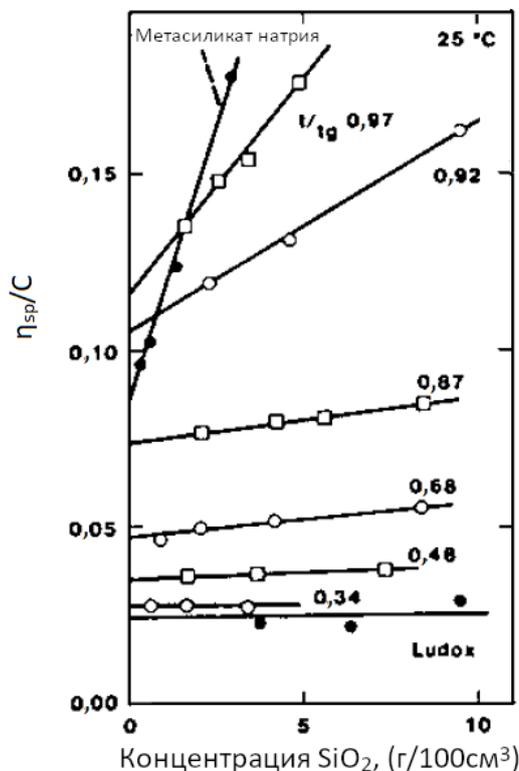


Рисунок 5.13 – Зависимость приведенной вязкости раствора I (см. табл. 5.5) от концентрации для различных значений  $t/t_{gel}$ . Для сравнения приведены данные для материала LUDOX® (золь частиц диоксида кремния) и метасиликата натрия (цепочечные силикаты) [28].

На рисунке 5.14 показаны графики зависимости  $\log[\eta]$  от  $\log(M_n)$  для кислотно-катализируемых систем ТЭОС, в которых  $w$  варьировалось от 1 до 20. Для растворов органических полимеров  $[\eta]$  связано с  $M_n$  следующим выражением:

$$[\eta] = K_3 M_n^\alpha, \quad (5.34)$$

где  $K_3$  – константа, которая зависит от типа полимера, растворителя и температуры, а  $\alpha$  – показатель степени.

Показатель степени  $\alpha$  зависит от структуры полимера:  $\alpha = 0$  для жестких сферических частиц;  $\alpha = 0,5-1,0$  для гибких, цепочечных или линейных полимеров; и  $\alpha = 1,0-2,0$  для жестких стержневидных полимеров [32]. Результаты, приведенные на рисунке 5.14 показывают что гели, из которых возможно получение волокон ( $w = 1$  или 2), состоят из гибких цепочечных или линейных полимеров ( $\alpha = 0,64 - 0,75$ ), тогда как другие системы состоят из структур с большей степенью разветвленности.

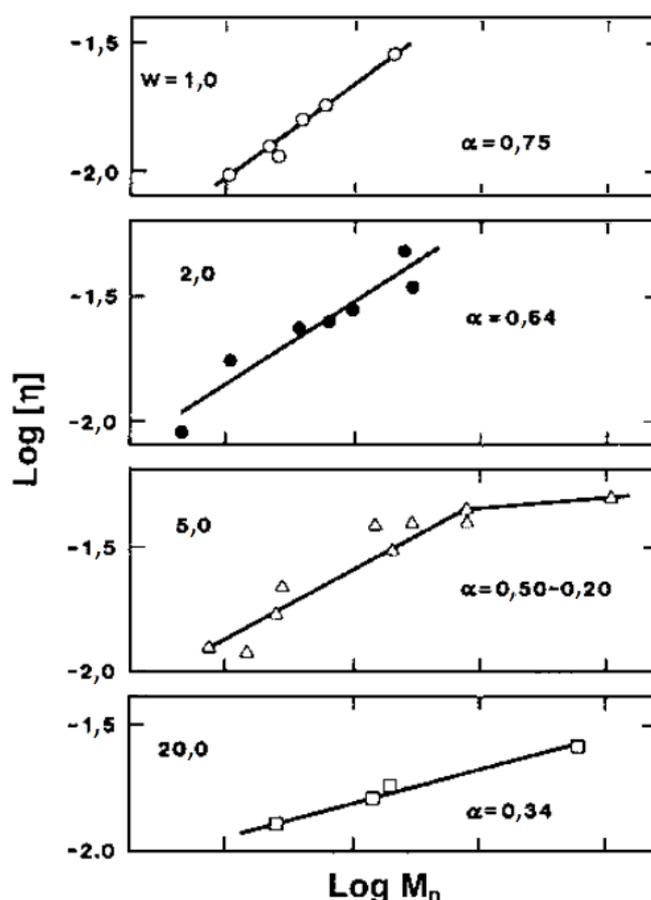


Рисунок 5.14. Зависимость характеристической вязкости  $[\eta]$  от величины усредненной молекулярной массы  $M_n$  для кислотно-катализируемого гидролиза ТЭОС и  $w = 1-20$ . Логарифмические координаты. Параметр  $\alpha$  определяется уравнением (5.34) [29]

#### 5.5.4. Гелеобразование

Кластеры растут, пока не начнут сталкиваться друг с другом. Образование геля происходит за счет связывания таких кластеров в процессе *перколяции*. Вблизи точки гелеобразования между соседними кластерами случайным образом формируются связи, объединяющие их в сеть. Точка гелеобразования соответствует *порогу перколяции*, когда появляется единый кластер (называемый *остовным кластером*), который

распространяется по всему объему коллоидного раствора (рисунок 5.10). Остовной кластер сосуществует с золей, содержащим множество более мелких кластеров, которые постепенно присоединяются к сети. Сеть распространяется на весь сосуд, в котором он находится, поэтому при опрокидывании сосуда золь не выливается. Создавая непрерывную твердую сеть, остовой кластер отвечает за резкое повышение вязкости и появление упругой реакции на напряжение.

В работе [1] приведен обзор теорий, предложенных для объяснения гелеобразования. Теории можно разделить на три основных класса: классическая теория, теория перколяции и кинетические модели. *Классическая теория* основана на упомянутой ранее теории Флори и Стокмейера. Классическая теория дает хорошее описание точки гелеобразования; однако, как было отмечено ранее, она нереалистично описывает рост полимера в коллоидных гидроксидах кремния. В *теории перколяции* отсутствуют нереалистичные предположения классической теории, и она дает приемлемое описание гелеобразующих систем, согласующееся с экспериментальными наблюдениями. Недостатком теории перколяции является то, что аналитически можно получить лишь часть результатов, поэтому для использования этой модели необходимо использовать компьютерное моделирование. Обзоры теории перколяции и ее связи с гелеобразованием можно найти в работах [33, 34].

*Кинетические модели*, описанные ранее, основаны на анализе роста кластеров, выполненном Смолуховским. Кинетические модели были рассмотрены в работе Микина [8]. Геометрия кластеров в теории детально не рассматривается, но распределение по размерам и форма кластеров, определенные компьютерным моделированием, хорошо согласуются с экспериментом. Прогноз процесса роста полимера и фрактальной структуры также хорошо согласуются с экспериментальными наблюдениями. Растущие кластеры в конечном итоге перекрываются и становятся неподвижными, так что дальнейшее связывание включает процесс перколяции. Эволюция свойств вблизи точки гелеобразования в целом согласуется с критическим поведением, предсказываемым теорией перколяции.

### 5.5.5. Старение гелей

Реакции конденсации, вызывающие гелеобразование, продолжают еще долгое время после прохождения точки гелеобразования, что приводит к повышению прочности сети и ее усадке. Эти изменения существенно влияют на последующие процессы высушивания и спекания. Если гель выдерживается в исходной жидкости, небольшие кластеры продолжают диффундировать и прикрепляться к основной сети. По мере формирования этих новых связей сеть становится прочнее. Многие гели демонстрируют явление *синерезиса*, показанное на рисунке 5.15, при котором сетка геля сжимается и вытесняет жидкость из пор [35]. Усадка обычно является результатом конденсации между соседними группами на поверхности твердой сетки, как показано на рисунке 5.16. Исследования синерезиса в ксерогелях оксида кремния показывают, что его скорость зависит от условий обработки во многом так же, как и реакции конденсации, приводящие к гелеобразованию. Модуль сдвига геля увеличивается со временем старения, и скорость увеличения модуля растет при более высоких температурах. Однако по сравнению с высушиванием, при котором возможно испарение жидкости, усадка и модуль сдвига геля зависят от времени в гораздо меньшей степени.

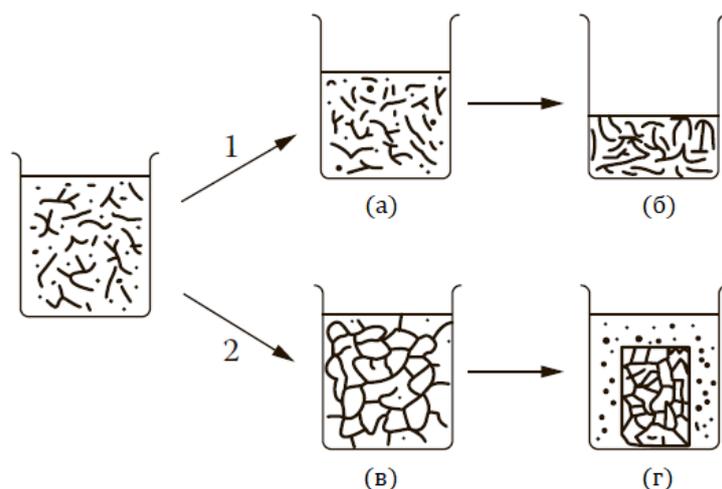


Рисунок 5.15. Два режима усадки геля: усадка, возникающая, когда жидкости дают испариться (вариант 1), и вытеснение жидкости из геля, приводящее к усадке без испарения (синерезис) (вариант 2) [35]

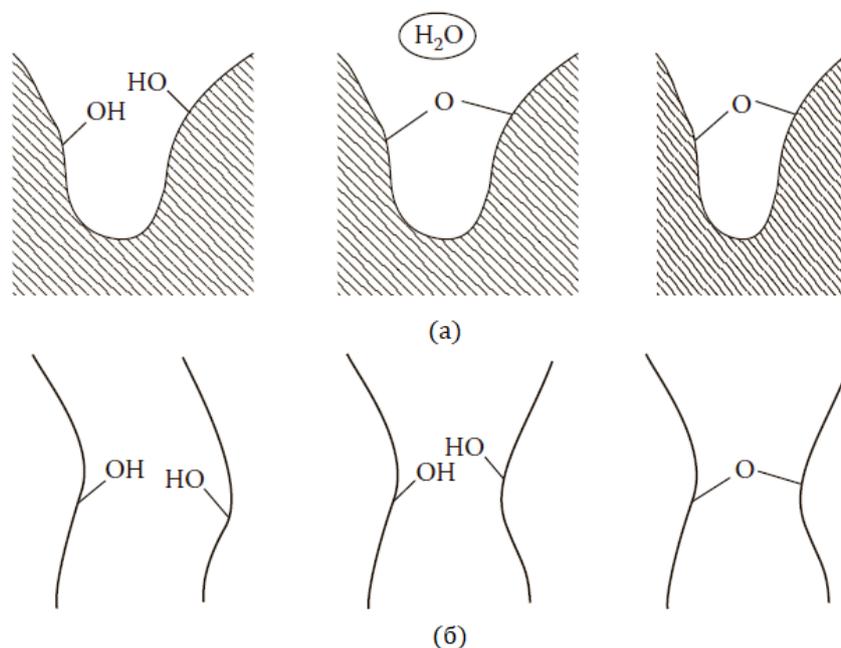


Рисунок 5.16. Схематическое изображение усадки: (а) усадка, возникающая в результате конденсации между соседними группами на поверхности, обусловленная ослаблением напряжений при образовании новой связи; (б) движение гибких цепочек приводит к образованию новых связей, которые не позволяют цепям вернуться в исходное положение, что может приводить к значительной усадке до тех пор, пока сеть остается гибкой [1]

### 5.5.6. Высушивание гелей

После приготовления полимерные гели обычно имеют слабую аморфную твердую структуру, пронизанную сетью очень мелких пор, заполненных жидкостью. Обычно в качестве растворителя используется избыток спирта, поэтому жидкая фаза представляет собой преимущественно спирт. Такой гель иногда называют *алкогелем*. Коллоидные гели состоят из сетки, в которой поры заполнены в основном водой, в этом случае гель иногда называют *аквагелем* (или *гидрогелем*). Перед спеканием гель необходимо высушить. Самый простой метод, называемый высушиванием в обычных условиях, заключается в удалении жидкости путем испарения на воздухе или в сушильной камере, например в печи. Высушивание должно проводиться медленно и при тщательно контролируемых

условиях, особенно в случае полимерных гелей, если необходимо получить монолитные изделия без трещин. Гель, получаемый высушиванием в обычных условиях, называется *ксерогелем*. Альтернативным способом удаления жидкости из геля является высушивание в *сверхкритических* условиях. В идеальных условиях усадки геля во время сверхкритического высушивания не происходит и высушенный гель обладает высокой пористостью (например, пористость полимерных гелей обычно составляет ~90–95%). Гель, полученный сверхкритическим высушиванием, называется *аэрогелем*.

На практике стадия высушивания часто является одной из самых трудных в золь-гель методе. Полимерные гели толщиной более 1 мм или пленки толщиной более 1 мкм часто бывает довольно сложно высушить без растрескивания. Рассмотрим основные факторы, влияющие на процесс высушивания, для того чтобы лучше понять возникающие проблемы и способы их решения.

### 5.5.6.1. Высушивание в обычных условиях

Высушивание – это сложный процесс, включающий взаимодействие трех процессов: (1) испарения, (2) усадки и (3) течения жидкости в порах. Как и в большинстве сложных физических явлений, понимание проблемы лучше всего достигается путем сочетания теоретического моделирования и экспериментальных исследований. Подробный анализ процесса высушивания гелей был проведен Шерером [36]. Хотя высушиванию гелей уделяется особое внимание, теория этого процесса является довольно общей, так что ее можно применить и к процессу высушивания керамик, полученных другими методами (например, шликерным литьем и экструзией), описанным в следующей главе.

#### Этапы высушивания

Как показано на рисунке 5.17, процесс высушивания можно разделить на две основные стадии: (1) период постоянной скорости (ППС), когда скорость испарения почти постоянна, и (2) период спада скорости (ПСС), когда скорость испарения уменьшается со временем или с уменьшением количества жидкости, остающейся в образце. В некоторых материалах можно дополнительно разделить ПСС на две части. В первый период спада скорости (ПСС1) скорость испарения уменьшается приблизительно линейно со временем, тогда как во второй период спада скорости (ПСС2) скорость уменьшается немонотонно.

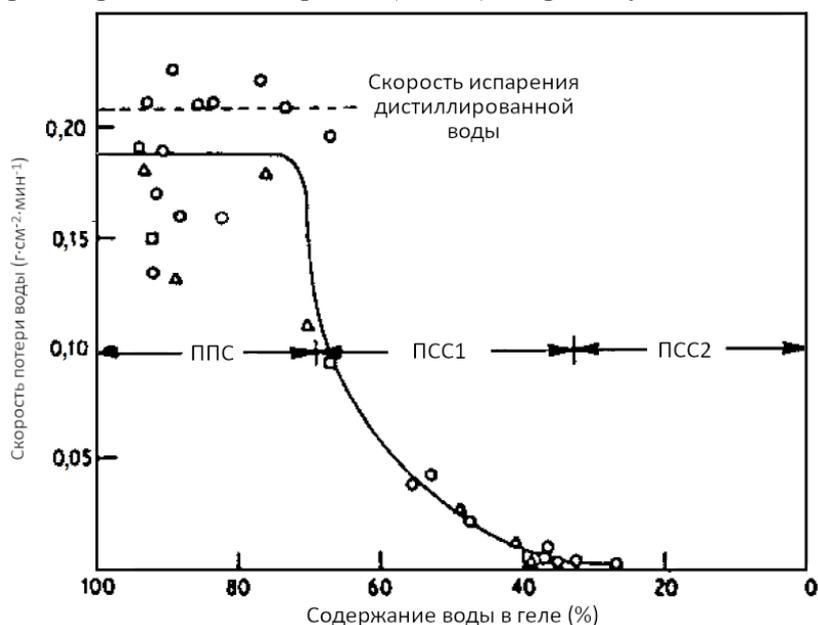


Рисунок 5.17. Скорость потери воды в геле оксида алюминия в зависимости от содержания воды в геле для различной начальной толщины образца [(○) 7,5 мм, (◊) 30 мм, (□) 1,8 мм, (Δ) 0,8 мм].

На первой стадии (ППС) скорость испарения воды из геля примерно такая же, как скорость испарения из открытой емкости [37]

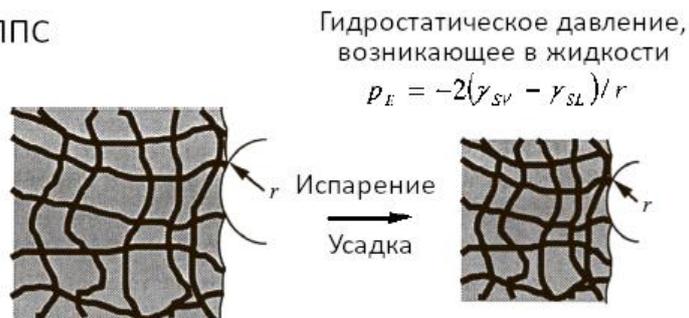
Схема процесса высушивания представлена на рисунке 5.18. В течение ППС мениск жидкость-пар остается на поверхности геля. Испарение происходит со скоростью, близкой к скорости испарения со свободной поверхности жидкости (например, в открытом сосуде с жидкостью). На каждую единицу объема испаряющейся жидкости приходится уменьшение геля на единицу объема. Стадия ППС сопровождается усадкой. Когда усадка прекращается, начинается стадия ПСС. В конце стадии ППС объем геля может составлять всего лишь одну десятую от первоначального. В течение ПСС жидкость «отступает» с поверхности геля внутрь.

## Стадии высушивания

а) Начальное состояние



б) ППС



в) ПСС



Рисунок 5.18. Схематическое изображение процесса высушивания: (а) до испарения мениск имеет большой радиус кривизны (является практически плоским); (б) при испарении и уменьшении объема жидкости для предотвращения выхода твердой фазы из жидкости (предотвращения образования поверхности раздела твердое тело-пар на внешней поверхности геля) капиллярные напряжения, вызванные присутствием мениска, приводят к усадке геля. В начальный момент высушивания сетка податлива и для усадки достаточно возникновения малых напряжений (при большом радиусе мениска). По мере того, как сетка становится жесткой, напряжения, необходимые для усадки возрастают, и в критической точке (точке окончания ППС) капиллярные напряжения уже не могут удерживать твердую фазу внутри жидкости. Образуется поверхность раздела твердое тело-пар, радиус мениска уменьшается до радиуса поры; (в) при испарении на следующей стадии – ПСС жидкость отступает вглубь геля [36]

*Движущая сила усадки: уменьшение межфазной энергии*

Рассмотрим трубку радиуса  $a$ , вертикально расположенную в резервуаре с жидкостью, которая ее смачивает (рисунок 5.19). Если краевой угол равен  $\theta$ , то отрицательное давление под мениском жидкость-пар в капилляре равно:

$$p = -\frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{a}, \quad (5.35)$$

где  $\gamma_{LV}$  – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) границы раздела жидкость – пар.

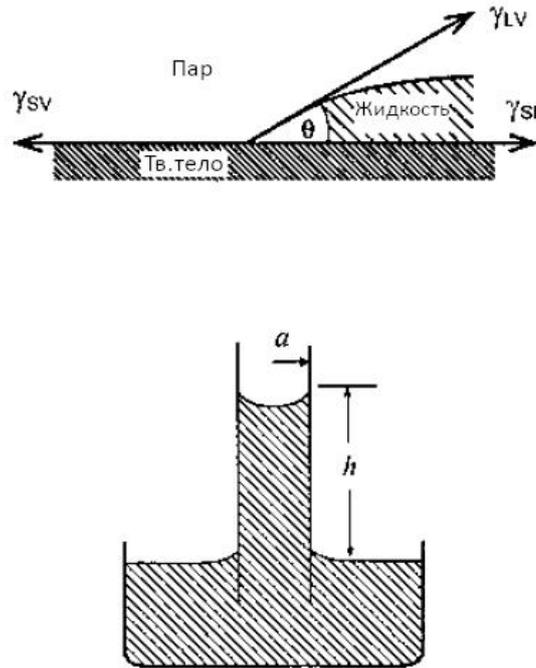


Рисунок 5.19. Схематическое изображение подъема жидкости в капилляре

Предположим для удобства, что  $\theta = 0$ , тогда жидкость втягивается по трубке на высоту  $h$ , заданную уравнением:

$$h = \frac{2\gamma_{LV}}{a\rho_L g}, \quad (5.36)$$

где  $\rho_L$  – плотность жидкости, а  $g$  – ускорение свободного падения.

Потенциальная энергия (PE), полученная жидкостью, эквивалентна подъему массы жидкости  $\pi a^2 h \rho_L$  на высоту  $h/2$ , следовательно:

$$PE = \pi a^2 h^2 \frac{\rho_L g}{2}. \quad (5.37)$$

Эта энергия возникает из-за смачивания стенок трубки жидкостью. Далее можно описать этот процесс следующим образом: поверхностная энергия твердого тела возникает из-за действия асимметричных сил на свободной поверхности. Если мы покрываем поверхность другим материалом (например, жидкостью), мы уменьшаем эту асимметрию и, следовательно, уменьшаем поверхностную энергию. Выделяющаяся в результате энергия используется для вытягивания жидкости вверх по трубке. Выделяемая

энергия также может рассматриваться как вызывающая *капиллярное давление* или *капиллярную силу*, которая воздействует на жидкость, вытягивая ее вверх по трубке.

Если жидкость поднимается вверх по трубке и покрывает  $1 \text{ м}^2$  поверхности, то мы разрушаем  $1 \text{ м}^2$  поверхности раздела твердое тело – пар и создаем  $1 \text{ м}^2$  поверхности раздела твердое тело – жидкость. Энергия, отдаваемая системой, в таком случае равна:

$$\Delta E = \gamma_{SV} - \gamma_{SL}, \quad (5.38)$$

где  $\gamma_{SV}$  и  $\gamma_{SL}$  – удельные поверхностные энергии границ раздела твердое тело-пар и твердое тело-жидкость, соответственно.

Рассмотрим гель с порами, имеющими, для простоты, цилиндрическую форму. При испарении жидкости, для того чтобы «открыть» твердую фазу, необходимо заменить границу раздела твердое тело-жидкость на границу твердое тело-пар. Если жидкость смачивает твердое тело (т.е. угол смачивания  $\theta < 90^\circ$ ), то, как следует из рисунка 5.19  $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ . Выход твердой фазы на поверхность привел бы к увеличению энергии системы. Чтобы это предотвратить, жидкость растекается внутри геля для того, чтобы покрыть поверхность раздела твердое тело-пар (аналогично рассмотренному ранее примеру вытягивания жидкости по капиллярной трубке). Поскольку объем жидкости за счет испарения уменьшается, кривизна поверхности мениска должна увеличиться (радиус мениска должен уменьшиться), как показано на рисунке 5.20. Гидростатическое давление, возникающее в жидкости, связано с радиусом кривизны мениска  $r$  следующим соотношением:

$$p = - \frac{2\gamma_{LV}}{r}. \quad (5.39)$$

Максимальное капиллярное давление  $p_R$  в жидкости возникает, когда радиус мениска достаточно мал, для того чтобы поместиться в пору. Для жидкости в цилиндрической поре радиуса  $a$  минимальный радиус мениска равен:

$$r = - \frac{a}{\cos\theta}. \quad (5.40)$$

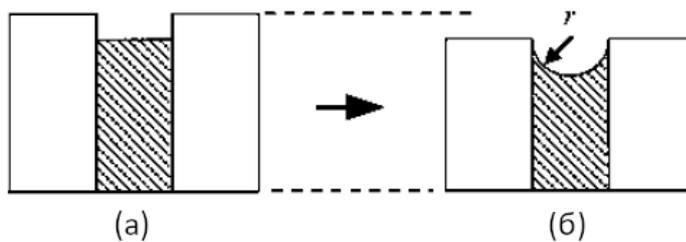


Рисунок 5.20. Схема изменения кривизны мениска. Для того, чтобы предотвратить выход твердой фазы из жидкости (а), жидкость должна изменить кривизну поверхности раздела жидкость-пар (б). Появляющиеся сжимающие силы, приложенные к твердой фазе, приводят к усадке геля [36]

Таким образом, максимальное капиллярное давление равно:

$$p_R = - \frac{2(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{a} = - \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{a}. \quad (5.41)$$

Оно равно давлению под мениском жидкость-пар (5.35). Поверхностное натяжение жидкости в капиллярах создает сжимающие напряжения в твердой фазе, вызывая сжатие

геля. Ниже будет показано, что в течение большей части времени процесса высушивания поверхностное натяжение жидкости в капиллярах меньше максимального значения.

Для ксерогелей оксида кремния усадка протекает быстрее, когда происходит испарение жидкости, что указывает на то, что капиллярное давление является доминирующим фактором, вызывающим усадку. Однако и другие факторы могут вносить свой вклад в движущую силу усадки, их влияние на другие системы может оказаться значительным.

### **Осмотическое давление**

Осмотическое давление ( $\Pi$ ) создается градиентом концентрации. Типичным примером является диффузия чистой воды через полупроницаемую мембрану для разбавления солевого раствора на другой стороне. На солевой раствор должно действовать давление  $\Pi$ . Поверхностное натяжение чистой воды на границе с мембраной должно быть равно  $-\Pi$ , для того чтобы предотвратить диффузию воды в солевой раствор. Как было показано ранее, гели, полученные гидролизом алкоксидов металлов, содержат смесь жидкостей (например, воды и спирта), отличающихся по летучести. Испарение с поверхности жидкости создает в ней градиент состава, и для того, чтобы уменьшить этот градиент возникает диффузионный поток от внутреннего объема к поверхности. Если поры большие, возникает противоток жидкости, направленный к внутреннему объему, и напряжений не возникает. Однако, если поры достаточно малы, чтобы препятствовать образованию противотока, диффузия от внутреннего объема к поверхности может вызвать появление растягивающих напряжений в жидкости. Сжимающие напряжения, приложенные к твердой фазе, уравнивают растягивающие напряжения в жидкости и могут вызвать усадку геля. Давление, вызывающее сжимающие напряжения может быть близко к величине  $\Pi$ .

### **Разъединяющие силы**

Разъединяющие силы – это короткодействующие силы, возникающие из-за наличия границ раздела твердое тело-жидкость. Примером таких сил является отталкивание между электростатически заряженными двойными слоями, обсуждаемое в Главе 4. Короткодействующие силы вблизи поверхности твердого тела также могут приводить к появлению некоторой структуры в жидкости, находящейся вблизи поверхности твердых частиц. Молекулы в более упорядоченных областях, прилегающих к поверхности частиц, имеют меньшую подвижность по сравнению с молекулами, расположенными в объеме жидкости. Разъединяющие силы значительны в слоях, которые находятся в пределах  $\sim 1$  нм от поверхности твердого тела. Ожидается, что они могут оказывать влияние на гели с очень мелкими порами. Для гелей с относительно большими размерами пор разъединяющие силы будут оказывать влияние только на поздних стадиях высушивания.

### **Перенос жидкости**

Перенос жидкости в процессе высушивания может происходить посредством (1) течения, если в жидкости существует градиент давления, и (2) диффузии, если существует градиент концентрации. Согласно первому закону Фика (см. Главу 7), поток  $J$ , вызванный градиентом концентрации  $\nabla C$ , определяется выражением:

$$J = -D\nabla C, \quad (5.42)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Поток  $J$  определяется как количество атомов (молекул или ионов), диффундирующих через единицу площади в секунду в направлении градиента

концентрации. В одном измерении (например, в направлении  $x$ )  $\nabla C = dC/dx$ . Как было показано ранее, диффузия может оказывать влияние на процесс высушивания, если жидкость в порах представляет собой раствор и за счет преимущественного испарения одного из компонентов раствора формируется градиент концентрации. Однако в целом, диффузия оказывает меньшее влияние на высушивание, чем течение.

Как и в большинстве пористых сред, течение жидкости (или текучей среды) подчиняется закону Дарси:

$$J = -\frac{K\nabla p}{\eta_L} \quad (5.43)$$

где  $J$  – поток жидкости (объем жидкости, протекающий через единицу площади в единицу времени в направлении градиента давления),  $\nabla p$  – градиент давления (равный  $dp/dx$  в одном измерении),  $\eta_L$  – вязкость жидкости, а  $K$  – проницаемость пористой среды.

Как и в законе Фика, где физика процесса диффузии учитывается в коэффициенте диффузии, в законе Дарси параметры пористой среды, управляющие потоком жидкости, учитываются в значении проницаемости. Для определения проницаемости пористой среды было предложено множество моделей, основанных на рассмотрении пор в качестве массива трубок. Одним из самых популярных в силу простоты и точности является уравнение *Кармана-Козени*:

$$K = \frac{P^3}{5(1-P)^2 S^2 \rho_S^2}, \quad (5.44)$$

где  $P$  – пористость,  $S$  – удельная поверхность (т.е. поверхность, приходящаяся на единицу массы твердой фазы),  $\rho_S$  – плотность твердой фазы.

Для ксерогеля оксида кремния, приготовленного алкоксидным методом,  $S \approx 400\text{--}800$  м<sup>2</sup>/г,  $P \approx 0,9$  и  $\rho_S \approx 1,5\text{--}1,8$  г/см<sup>3</sup>. Подставляя эти значения в уравнение (5.44), получаем  $K$  в диапазоне от  $10^{-13}$  до  $10^{-14}$  см<sup>2</sup> (т.е. очень низкое).

Хотя уравнение (5.44) довольно успешно применяется для многих типов пористых материалов, оно может приводить к получению ошибочных результатов, поэтому его следует использовать с осторожностью. Закон Дарси, как указывалось ранее, соблюдается для многих материалов, в том числе для некоторых материалов с очень мелкими порами (размером  $\leq 10$  нм). На рисунке 5.21 приведена зависимость потока жидкости от величины градиента давления для геля оксида кремния [38]. Эксперимент проводился путем заливки геля (слоем толщиной  $\sim 2$  мм) на фильтр из тефлона, приложения давления и измерения скорости потока геля сквозь фильтр.

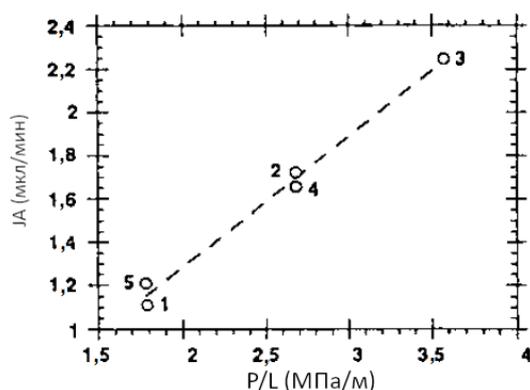


Рисунок 5.21. График линейной зависимости скорости потока геля  $JA$  (где  $J$  – поток,  $A$  – площадь слоя геля) от величины градиента давления в ксерогеле оксида кремния.

График соответствует закону Дарси, уравнение (5.43). Числа рядом с точками указывают порядковый номер эксперимента [38]

## Процесс высушивания с точки зрения физики

Коллоидные и полимерные гели демонстрируют одинаковое поведение при высушивании: начальный период постоянной скорости испарения сменяется периодом спада скорости (рисунок 5.17). Однако из-за существенного различия в структуре гели по-разному реагируют на сжимающие напряжения, создаваемые капиллярными силами. На начальном этапе высушивания коллоидных гелей упругое сжатие очень мало и незначительно по сравнению с общей усадкой, происходящей преимущественно за счет перегруппировки частиц и составляющей обычно 15–30 об.%. Скольжение частиц друг относительно друга приводит к их укладке в более плотную упаковку и повышает прочность геля. В конце концов, сеть становится достаточно прочной, чтобы противостоять сжимающим напряжениям, и усадка прекращается. Процессы перегруппировки плохо поддаются анализу, по этой причине теоретические уравнения для скорости деформации и усадки во время высушивания для коллоидных гелей отсутствуют.

Полимерные гели склонны к существенной деформации в процессе высушивания. Как и для других материалов с полимерной структурой, деформация их является вязкоупругой, то есть представляет собой комбинацию мгновенной упругой деформации и зависящей от времени вязкой деформации. Упругая деформация возникает из-за растяжения и изгиба полимерных цепей, тогда как вязкая деформация возникает из-за переориентации и релаксации полимерных цепей (или кластеров) в более низкоэнергетические конфигурации. Исходя из предположения о том, что гель представляет собой сплошную среду, были разработаны уравнения, связывающие деформацию с приложенным напряжением. В результате такого анализа был достигнут значительный прогресс в понимании развития напряжений в геле и его усадке во время высушивания. Поэтому далее особое внимание будет уделено высушиванию полимерных гелей.

### Период постоянной скорости

При испарении температура на поверхности геля падает из-за потери тепла, связанного со скрытой теплотой испарения жидкости. Однако поток тепла к поверхности из атмосферы быстро устанавливает тепловое равновесие, при котором передача тепла к поверхности уравнивает потери тепла из-за скрытой теплоты парообразования. Температура на поверхности становится постоянной и называется температурой *по мокрому термометру*<sup>43</sup> ( $T_w$ ). Следовательно, в течение ППС поверхность геля имеет температуру по мокрому термометру. Скорость испарения  $\dot{V}_E$  пропорциональна разнице между давлением пара жидкости на поверхности  $p_w$  и давлением пара окружающей среды  $p_A$ :

$$\dot{V}_E = H(p_w - p_A), \quad (5.45)$$

где  $H$  – коэффициент, зависящий от температуры, скорости движения осушающей атмосферы и геометрии системы.

Поскольку величина  $\dot{V}_E$  растет с уменьшением  $p_A$ , значение  $T_w$  снижается с уменьшением влажности окружающей среды. Для обезвоживания полимерных гелей давление пара окружающей среды должно поддерживаться на высоком уровне, чтобы температура образца оставалась близкой к температуре окружающей среды.

Рассмотрим гель, из которого быстро испаряется какая-то жидкость. Как было отмечено ранее, в этом случае жидкость в порах растягивается, чтобы предотвратить

<sup>43</sup> В иностранной литературе используется термин wet-bulb temperature (прим.ред.)

образование контакта твердое тело-пар, т.е. в жидкости возникают растягивающие напряжения. Растяжение уравнивается сжимающими напряжениями, действующими на твердую фазу геля. Поскольку прочность сетки геля мала, сжимающие силы заставляют ее сжиматься и погружаться обратно в жидкость, следовательно, поверхность жидкости остается на внешней поверхности геля (рисунок 5.18б). В полимерном геле не требуется большого усилия для погружения твердой фазы в жидкость, поэтому на начальном этапе высушивания капиллярное натяжение жидкости низкое, а радиус мениска большой. По мере высыхания сетка становится более прочной, поскольку образуются новые связи (например, в результате реакций конденсации), и пористость уменьшается. Радиус мениска уменьшается, напряжение в жидкости увеличивается согласно уравнению (5.39). Когда радиус мениска становится равным радиусу поры в геле, жидкость вызывает максимально возможное напряжение (5.41). Этот момент обуславливает окончание ППС. В процессе дальнейшего высушивания, напряжения в жидкости не могут преодолеть растущую прочность сети. Мениск отступает в поры и начинается следующий период – ПСС (рисунок 5.18в).

Таким образом, можно выделить следующие характерные черты ППС:

1. скорость усадки геля пропорциональна скорости испарения;
2. мениск остается на поверхности геля;
3. радиус мениска уменьшается.

По окончании ППС усадка практически прекращается. Согласно уравнению (5.41) для алкоксидного геля с  $\gamma_{LV}\cos\theta \approx 0,02-0,07$  Дж/м<sup>2</sup> и  $a \approx 1-10$  нм, капиллярное давление  $p_R$  в критической точке (в конце ППС) составляет  $\approx 4-150$  МПа. Таким образом, в критической точке гель может подвергаться воздействию большого давления. Величина усадки, которая предшествует критической точке, зависит от  $p_R$ , которое, согласно уравнению (5.41) увеличивается с увеличением энергии раздела фаз  $\gamma_{LV}$  и уменьшением размера пор  $a$ . Если для снижения величины  $\gamma_{LV}$  в жидкость вводятся добавки (например, поверхностно-активные вещества), то величина  $p_R$  уменьшается. В результате происходит меньшая усадка, и пористость высушенного геля увеличивается.

### Период спада скорости

Когда усадка прекращается, дальнейшее испарение заставляет мениск уходить вглубь пор, в результате чего скорость испарения уменьшается (рисунок 5.18в). Этот этап называется периодом спада скорости испарения. Как было показано ранее, ПСС можно разделить на два этапа. На первом этапе спада скорости (ПСС1) основная доля испарения все еще происходит с внешней поверхности геля. Жидкость, имеющаяся в приповерхностных порах, связана с жидкостью, находящейся в глубине геля сетью каналов. В этом случае говорят, что жидкость находится в фуникулярном состоянии. Эти каналы обеспечивают пути для потока жидкости на поверхность (рисунок 5.22а). В то же время часть жидкости испаряется в порах, а пар диффундирует к поверхности. На этом этапе высушивания, при попадании воздуха в поры, поверхность геля может потерять прозрачность.

По мере увеличения расстояния между внешней поверхностью геля и границей раздела жидкость-пар (фронта высыхания) градиент давления уменьшается, а также уменьшается поток жидкости. Если слой геля имеет достаточно большую толщину, то в конечном итоге наступает стадия, при которой поток жидкости из глубины к поверхности становится настолько медленным, что жидкость у поверхности оказывается как бы в изолированных карманах. В этом случае говорят, что жидкость находится в маятниковом состоянии. Поток жидкости к поверхности прекращается, и жидкость удаляется из геля путем диффузии пара. Это знаменует начало второй стадии периода спада скорости (ПСС2), при котором испарение происходит с внутренних поверхностей геля (рисунок 5.22б).

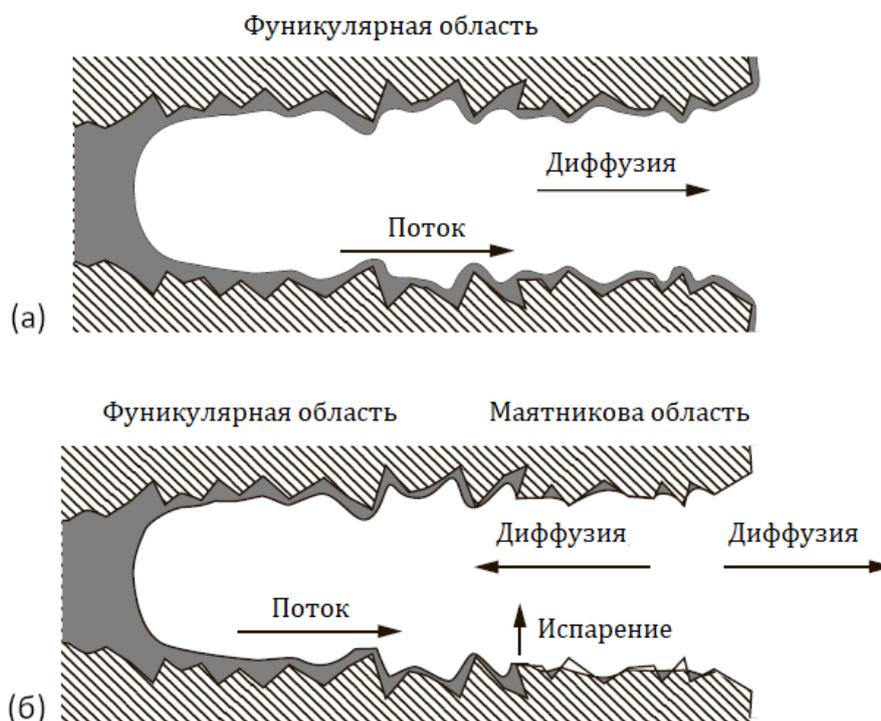


Рисунок 5.22. Схема, иллюстрирующая перенос жидкости в период спада скорости. После критической точки мениск жидкость-пар уходит вглубь поры. (а) В период ПСС1 жидкость находится в фуникулярном состоянии: возможен массоперенос из глубины жидкости к поверхности геля, возможна диффузия в паровой фазе. (б) В период ПСС2 испарение происходит внутри тела, на границе между фуникулярной (сплошной) и маятниковой (изолированной) областями. Массоперенос в маятниковой области происходит за счет диффузии пара [36]

### Высушивание с одной поверхности

Во многих случаях во время высушивания гель расположен так, что жидкость испаряется только с одной поверхности (рисунок 5.23). При испарении на высушиваемой (верхней) поверхности возникают капиллярные напряжения. Эти напряжения вытягивают жидкость из внутренних областей геля для выравнивания гидростатического давления. Если проницаемость геля высока, поток жидкости создается за счет небольшого градиента давления. Однако, если проницаемость геля низкая (или слой геля имеет довольно большую толщину), возникает значительный градиент давления. В этом случае твердая сетка верхней поверхности подвергается воздействию больших сжимающих напряжений, что вызывает деформацию геля «вверх» (рисунок 5.23а). При продолжении высушивания граница раздела жидкость-пар перемещается внутрь геля, и поры верхней поверхности заполняются воздухом. Сетка геля, окружающая заполненные воздухом поры, освобождается от сжимающих напряжений, однако нижняя часть геля все еще содержит жидкость, и как следствие подвергается сжатию из-за наличия капиллярных сил. Наличие сжимающих напряжений на нижней поверхности геля заставляет его деформироваться в противоположном направлении (рисунок 5.23б).

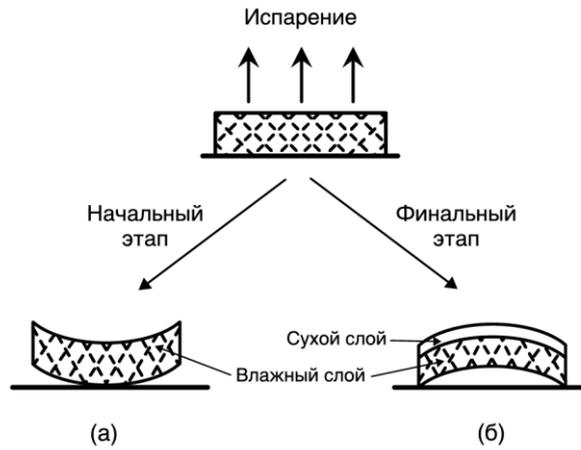


Рисунок 5.23. Деформация пластинки геля, высушенного испарением с верхней поверхности. Пластина сначала коробится кверху, а затем, после высыхания верхней поверхности, меняет кривизну на обратную [36]

### Напряжения при высушивании

Во время ППС поры остаются заполненными несжимаемой жидкостью. Изменение содержания жидкости должно быть равно изменению объема пор, которое связано с объемной скоростью деформации  $\dot{V}$ . Приравнивая эти изменения, получаем:

$$\dot{V} = -\nabla \cdot J = -\nabla \cdot \left( \frac{K}{\eta_L} \nabla p \right), \quad (5.46)$$

Поток жидкости к поверхности также соответствует скорости испарения (т.е.  $J = \dot{V}_E$ ); так что согласно уравнению (5.43):

$$\dot{V}_E = \frac{K}{\eta_L} \nabla p \Big|_{\text{поверхность}}. \quad (5.47)$$

Чтобы рассчитать напряжения при высушивании, уравнение (5.46) необходимо решать с граничным условием (5.47). Методы решения уравнения (5.46) подробно описаны в работе [36]. Величина напряжения в твердой фазе геля для вязкоупругой плоской пластины (в т.ч. пластины, являющейся абсолютно упругой или вязкой) в плоскости пластины (плоскость  $xy$ ) определяется следующим выражением:

$$\sigma_x = \sigma_y = \langle p \rangle - p, \quad (5.48)$$

где  $p$  – отрицательное давление (натяжение) в жидкости, а  $\langle p \rangle$  – среднее давление в жидкости.

Согласно этому уравнению, если натяжение в жидкости равномерное, то  $p = \langle p \rangle$ , и на твердой фазе нет напряжения. Однако, когда  $p$  изменяется по толщине, сеть имеет тенденцию сжиматься больше в той области, где  $p$  высокое, и эта локальная деформация вызывает коробление или растрескивание. Ситуация аналогична появлению напряжений вследствие наличия температурного градиента: линейные размеры более холодных областей изменяются относительно размеров теплых областей, что вызывает развитие локальных напряжений.

Если скорость испарения высока,  $p$  может приблизиться к своему максимальному значению, определяемому уравнением (5.41), в то время как  $\langle p \rangle$  все еще мало, то полное напряжение на поверхности пластины равно:

$$\sigma_x \approx \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{a} \quad (5.49)$$

При медленном испарении напряжение на высыхающей поверхности пластины равно:

$$\sigma_x \approx \frac{L\eta_L\dot{V}_E}{3K}, \quad (5.50)$$

где полутолщина пластины равна  $L$ , а испарение происходит с обеих сторон пластины.

#### *Растрескивание во время высушивания*

Растрескивание геля во время высушивания наиболее вероятно в случае высокой скорости испарения жидкости или большой толщины образца. Трещины обычно появляются в критической точке (в конце ППС), когда усадка прекращается и мениск жидкость/пар перемещается внутрь геля. В теоретическом подходе Шерера [36] растрескивание объясняется напряжениями, создаваемыми градиентом давления в жидкости. Однако напряжения, вызывающее повреждение, отличаются от напряжения  $\sigma_x$ , действующего на сеть. Если поверхность геля содержит дефекты, подобные изображенным на рисунке 5.24, коэффициент интенсивности напряжений в вершине дефекта длиной  $c$  будет равен:

$$\sigma_c = \sigma_x(\pi c)^{1/2}. \quad (5.51)$$

Разрушение происходит при  $\sigma_c > K_{IC}$ , где  $K_{IC}$  – критический коэффициент интенсивности напряжений (характеризующий трещиностойкость). Предполагая, что распределение размеров дефектов в геле не зависит от его размера и скорости высухания, можно ожидать, что склонность к разрушению будет увеличиваться с увеличением  $\sigma_x$ . Согласно уравнению (5.50),  $\sigma_x$  возрастает с увеличением толщины  $L$  образца и скорости высухания  $\dot{V}_E$ . Таким образом, анализ Шерера дает качественное объяснение зависимости растрескивания от  $L$  и  $\dot{V}_E$ .

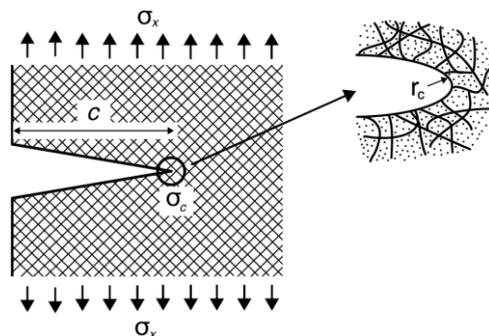


Рисунок 5.24. При приложении напряжения  $\sigma_x$  в вершине поверхностного дефекта длиной  $c$  и радиусом при вершине  $r_c$  возникает напряжение  $\sigma_c$ . Величина  $r_c$  сопоставима по масштабу с ячейкой сетки геля [38]

Ранее предполагалось, что растрескивание гелей также может быть объяснено появлением локальных напряжений, вызванных различием размера пор [39]. Как показано на рисунке 5.25, после достижения критической точки жидкость сначала удаляется из более крупных пор. Напряжение в соседних небольших порах деформирует стенку поры и

вызывает растрескивание. Однако в работе [36] было показано, что это предположение не является верным. Напряжения, возникающие при высушивании, являются макроскопическими в том смысле, что градиент давления распространяется на всю толщину геля, т.е. напряжения не локализованы. Если бы напряжения были локализованы на масштабном уровне пор, можно было бы ожидать, что гель рассыпался бы в пыль по мере продвижения фронта высушивания. Вместо этого гели раскалываются только на несколько частей. Тем не менее, дефекты, с которых начинается разрушение, могут быть созданы локальными напряжениями, возникающими, например, из-за неоднородных размеров пор.



Рисунок 5.25. Микроскопическая модель: в период постоянной скорости мениск имеет одинаковый радиус кривизны для пор любого размера; после критической точки в первую очередь жидкость уходит из самых больших пор. Капиллярное напряжение, сжимающее более мелкие поры, вызывает локальные напряжения, приводящие к растрескиванию [39]

### *Предотвращение растрескивания*

Теория Шерера дает полезные рекомендации по контролю развития напряжений и, следовательно, предотвращению разрушения при высушивании. Растрескивание объясняется макроскопическими напряжениями, создаваемыми градиентом давления  $\nabla p$  в жидкости. Быстрое испарение жидкости приводит к высокому значению  $\nabla p$  и, следовательно, к большой локальной деформации. Для предотвращения растрескивания гель нужно сушить медленно. Однако «безопасная» скорость высушивания настолько низка, что гели толщиной более  $\sim 1$  см требуют длительного времени высушивания, что является экономически не оправданным. Для увеличения скорости безопасного высушивания может быть использован ряд подходов.

Граничное условие на поверхности геля (5.47) показывает, что высокое значение  $\dot{V}_E$  приводит к высокому значению  $\nabla p$ . Кроме того, низкая проницаемость (низкое значение  $K$ ) приводит к высокому  $\nabla p$  для данного  $\dot{V}_E$ . Из уравнения (5.44) следует, что  $K$  увеличивается пропорционально квадрату размера поры. Таким образом, очевидным подходом является увеличение размера пор геля. Например, для ксерогелей оксида

кремния, такой результат может быть достигнут смешиванием коллоидных частиц диоксида кремния с алкоксидом (ТЭОС). Помимо получения гелей с большими порами, частицы диоксида кремния также укрепляют гель. Другой способ заключался в использовании коллоидных гелей, которые легче сушить без растрескивания (например, ксерогеля оксида кремния в виде частиц). Однако, как будет показано ниже, гели с крупными порами требуют более высоких температур спекания, следовательно, существует некоторый компромисс между легкостью высушивания и легкостью спекания.

Капиллярное давление устанавливает предельное значение величины напряжений при высушивании, т.е.  $\sigma_x \leq p_R$ , и, вероятно, является причиной возникновения критических дефектов. Следовательно, вероятность разрушения может быть снижена за счет уменьшения капиллярного давления посредством: (1) увеличения размера пор (рассмотрено выше) и (2) уменьшения поверхностной энергии границы жидкость-пар (5.41). Поверхностную энергию можно снизить за счет использования растворителя с летучестью меньше, чем у воды, и имеющего низкое значение  $\gamma_{LV}$ . Поверхностное натяжение жидкости также можно снизить, подняв температуру. При превышении температурой и давлением критических значений поверхностное натяжение жидкости исчезает. Поскольку  $p = 0$ , значение  $\nabla p$  также должно быть равно нулю, и напряжений при высушивании не возникает. Этот подход лежит в основе метода сверхкритического высушивания, описанного в следующем разделе.

Другой подход заключается в упрочнении геля для того, чтобы он лучше выдерживал нагрузки при высушивании. Например, состаривание геля при небольшом нагреве делает сетку геля более жесткой, а также снижает степень ее усадки на стадии высушивания.

Значительно ускорить процесс высушивания и избежать растрескивания гелей, полученных из алкоксидов металлов, позволяют определенные органические соединения, добавленные к раствору алкоксида. При использовании этих соединений гели толщиной более 1 см могут быть высушены приблизительно за 1 день. Эти соединения, называемые *химическими добавками для контроля высушивания* (ХДКВ), включают формамид ( $\text{NH}_2\text{CHO}$ ), глицерин ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) и щавелевую кислоту ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). Механизм влияния этих соединений на процесс высушивания ясен не до конца, однако известно, что они увеличивают твердость (и, предположительно, прочность) геля. Однако они также вызывают проблемы на этапе спекания, поскольку их трудно выжечь. Разложение, приводящее к вздутию геля, и химические реакции (например, образование карбонатов) серьезно ограничивают эффективность этих добавок.

### 5.5.6.2. Высушивание в сверхкритических условиях

При *сверхкритическом* высушивании (иногда называемом *гиперкритическим* высушиванием) жидкость в порах удаляется при температурах, превышающих критическое значение  $T_c$  и давлении, превышающем критическое давление  $p_c$ . В этих условиях различия в физических свойствах жидкости и пара исчезают. Плотности жидкости и пара одинаковы, нет мениска жидкость-пар и нет капиллярного давления, поэтому напряжения при высушивании отсутствуют.

При сверхкритическом высушивании гель помещают в автоклав и довольно медленно (менее  $\sim 0,5$  °C/мин) нагревают до температуры и давления выше критической точки. Режим изменения температуры и давления в процессе высушивания схематично показан на рисунке 5.26. Температура и давление увеличиваются таким образом, чтобы не пересечь границу фазового равновесия жидкость-пар. После достижения равновесия выше критической точки жидкость медленно удаляется.

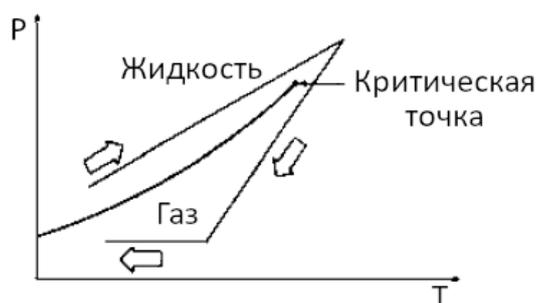


Рисунок 5.26. Схематическое изображение графика зависимости давления от температуры во время сверхкритического высушивания

Значения критических точек некоторых жидкостей приведены в таблице 5.6. Например, критические температура и давление для этанола составляют  $T_c = 516$  К и  $p_c = 6,4$  МПа (~63 атм.).

Таблица 5.6

Значения критических точек некоторых жидкостей

Жидкость	Формула	Критическая температура (К)	Критическое давление (МПа)
Диоксид углерода	CO <sub>2</sub>	304,1	7,36
Оксид азота	N <sub>2</sub> O	309,8	7,24
Фреон-13	CClF <sub>3</sub>	301,9	3,86
Фреон-23	CHF <sub>3</sub>	298,9	4,82
Фреон-113	CCl <sub>2</sub> F-CClF <sub>2</sub>	487	3,40
Фреон-116	CF <sub>3</sub> -CF <sub>3</sub>	292,7	2,97
Метанол	CH <sub>3</sub> OH	513	7,93
Этанол	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	516	6,36
Вода	H <sub>2</sub> O	647	22,0

Необходимость проведения такого цикла в автоклаве при высокой температуре и давлении делает процесс высушивания трудоемким, дорогим и в некоторых случаях опасным. Общее время высушивания крупного образца геля может составлять 2–3 дня. Альтернативой является замена жидкости в порах жидкостью с гораздо более низкой критической точкой. Диоксид углерода имеет  $T_c = 304$  К и  $p_c = 7,4$  МПа. Низкое значение  $T_c$  означает, что процесс высушивания можно проводить при температуре окружающей среды. Диоксид углерода также относительно дешев. При сверхкритическом высушивании с использованием CO<sub>2</sub> сначала необходимо заменить жидкость (например, спирт) в порах геля. Это достигается путем помещения геля в автоклав и пропускании жидкого CO<sub>2</sub> через систему до тех пор, пока не исчезнут следы спирта. После этого температура и давление в автоклаве медленно повышаются до 40 °С и 8,5 МПа. После поддержания этих условий в течение 30 минут CO<sub>2</sub> медленно удаляется. Этап, на котором жидкость в порах заменяется CO<sub>2</sub>, может занять несколько часов, поэтому сверхкритическое высушивание с использованием CO<sub>2</sub> в целом не намного быстрее.

С помощью сверхкритического высушивания можно получить монолитные гели размером с камеру автоклава. При сверхкритическом высушивании усадка геля мала

(линейная усадка <1%), получаемый аэрогель является очень пористым и хрупким. Твердая фаза занимает менее 10 об.% аэрогеля. Из-за низкой плотности спекание аэрогелей с целью получения плотных поликристаллических изделий нецелесообразно. Также при спекании должна иметь место значительная усадка (линейная усадка >50%), что существенно затрудняет контроль размеров спекаемого изделия. Как будет показано в Главе 11, общей проблемой при спекании гелей является их кристаллизация до момента достижения образцом высокой плотности, что существенно ограничивает конечную плотность спекаемого изделия. Из-за этих проблем сверхкритическое высушивание лучше подходит для изготовления пористых материалов и порошков. Монолитные аэрогели интересны своей исключительно низкой теплопроводностью. Путем измельчения хрупкого аэрогеля могут быть получены порошки с хорошей химической однородностью.

### 5.5.6.3. Изменения структуры во время высушивания

Ранее было показано, что существуют фундаментальные различия структур коллоидных и полимерных гелей, кроме этого для полимерных гелей были показаны различия структур гелей, полученных реакциями, катализируемыми кислотой и основанием. Во время высушивания в обычных условиях структура гелей будет по-разному изменяться под действием сжимающих капиллярных напряжений. Полимерные гели будут постепенно разрушаться и сшиваться, когда непрореагировавшие группы OH и OR будут вступать в контакт друг с другом (см. рисунок 5.16). Когда структура геля становится достаточно жесткой, чтобы противостоять капиллярным напряжениям, образуется остаточная пористость. Гели, полученные в результате реакций, катализируемых кислотой (в которых полимерные цепи слабо сшиты) могут быть существенно уплотнены, до того момента, когда полимерные цепи станут сшиты достаточно сильно. (рисунок 5.27а). Полученный ксерогель будет характеризоваться относительно высокой плотностью и очень мелкими порами. Гели, полученные в результате реакций, катализируемых основанием, после высушивания будут иметь относительно низкую плотность и более крупные поры, потому что структуру полимерных кластеров будет труднее разрушить (рисунок 5.27б). Ксерогели оксида кремния, полученные с помощью реакций, катализируемых кислотой, могут приводить к получению ксерогелей с пористостью от 35 до 40%. Пористость ксерогелей, полученных с помощью реакций, катализируемых основанием, может составлять 60–70%.

Структура коллоидных гелей будет схлопываться или сминаться под действием капиллярных напряжений. Формирование перешейка или увеличение координационного числа геля будет продолжаться до тех пор, пока структура не станет достаточно прочной, чтобы противостоять капиллярным напряжениям, после чего образуется остаточная пористость. Поскольку структура коллоидного геля более устойчива к небольшим капиллярным напряжениям (возникающим в более крупных порах), усадка коллоидных гелей будет значительно меньше, чем полимерных. Структура ксерогеля будет несколько сжатой и искаженной версией исходной структуры (рисунки 5.27в и 5.27г). Пористость такого геля обычно находится в диапазоне 70–80%.

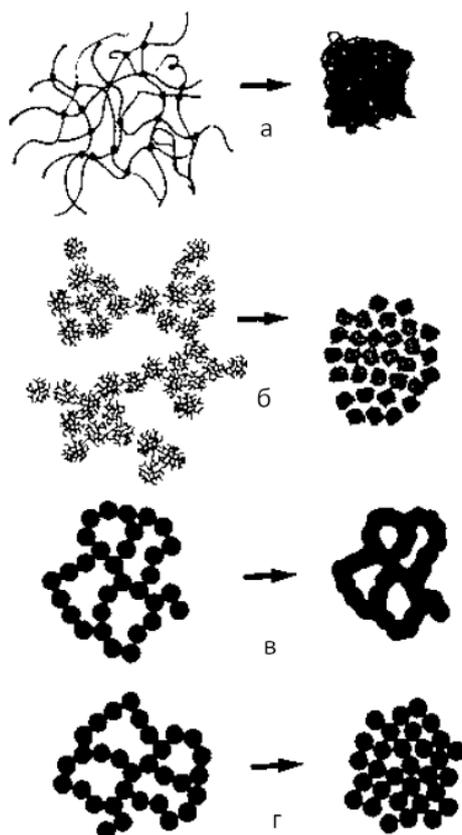


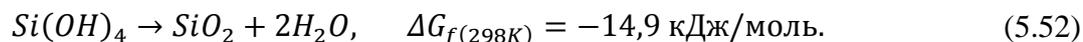
Рисунок 5.27. Схематическое изображение эволюции структуры гелей во время высушивания: (а) при кислотно-катализируемом гидролизе, (б) при основно-катализируемом гидролизе, (в) коллоидного геля, выдержанного в условиях высокой растворимости диоксида кремния, и (г) коллоидного геля, состоящего из слабо связанных частиц [40]

### 5.5.7. Уплотнение геля во время спекания

Как было показано выше, коллоидные гели во время высыхания сжимаются на небольшую величину. Поскольку твердая фаза состоит из плотных частиц, которые по структуре аналогичны стеклу того же состава, процесс высушивания не изменяет структуру твердой фазы геля. Полимерные гели подвергаются значительному сжатию и дальнейшей полимеризации в результате реакций конденсации во время высушивания. Даже после этого получаемая полимерная структура твердой скелетной (каркасной) фазы ксерогеля все еще имеет менее сшитую структуру, чем стекло того же состава. Например, в полимерных ксерогелях на основе кремния оценка количества немостиковых атомов кислорода (т.е. находящихся в группах ОН и ОР) дает значение, лежащее в диапазоне от 0,33 до 1,48 на каждый атом кремния. Для кварцевого стекла с содержанием 0,05 мас.% воды это значение составляет  $\sim 0,003$ . Одним из последствий низкой плотности сшивки является то, что твердая каркасная фаза геля имеет меньшую плотность по сравнению со стеклом. Низкая плотность эквивалентна утверждению о том, что каркасная фаза имеет дополнительный *свободный объем* по сравнению со стеклом аналогичного состава, полученным плавлением.

Структура ксерогеля оказывает существенное влияние на процесс его уплотнения. По сравнению со стеклом аналогичного состава, полученным плавлением, ксерогели обладают высокой свободной энергией, являющейся мощной движущей силой уплотнения, происходящего при спекании. Высокому значению свободной энергии способствуют три фактора [40]. Площадь поверхности раздела твердое тело-пар вносит наибольший вклад, оцениваемый в 30–300 Дж/г (что соответствует значению удельной

площади межфазной поверхности 100–1000 м<sup>2</sup>/г). Уменьшение площади поверхности обеспечивает существенную движущую силу уплотнения при спекании по механизму вязкого течения. Два других фактора, определяющих высокую свободную энергию, связаны с пониженной плотностью сшивки полимерных цепей по сравнению со стеклом. Реакции полимеризации могут быть записаны в виде:



Следовательно, слабо сшитые полимеры, содержащие большее количество немостиновых атомов кислорода, будут вносить больший вклад в свободную энергию. Для ксерогелей оксида кремния, содержащих 0,33–1,48 ОН-групп на атом кремния, вклад в свободную энергию в результате реакции, описываемой уравнением (5.52), примерно составляет от ~20 до 100 Дж/г.

Свободный объем твердой скелетной (каркасной) фазы также будет давать вклад в свободную энергию. На рисунке 5.28 приведены зависимости свободной энергии от температуры для полимерных и коллоидных гелей, стекла и идеальной переохлажденной жидкости одинакового состава.

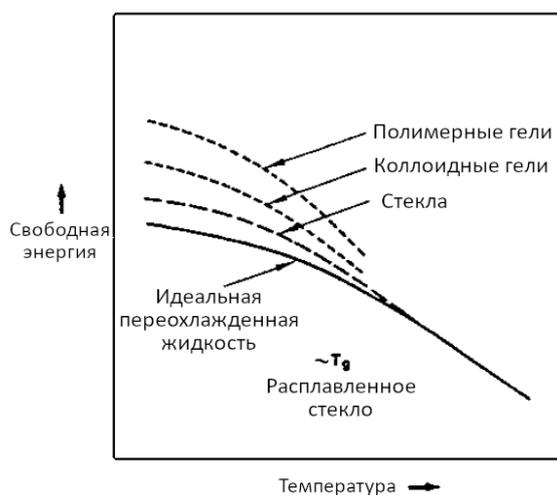


Рисунок 5.28. Схематическое изображение температурной зависимости свободной энергии высушенного полимерного геля, высушенного коллоидного геля, стекла и идеальной переохлажденной жидкости одинакового состава [40]

Уплотнение гелей в процессе спекания было подробно изучено Шерером [41-43]. На рисунке 5.29 приведены данные по линейной усадке трех ксерогелей оксида кремния при спекании с постоянной скоростью нагрева 2 °С/мин. Усадка коллоидного геля (кривая В) наблюдается только при повышенных температурах (~1200 °С), кинетика усадки может быть описана с помощью моделей вязкого спекания пористого стекла. Эти модели будут подробно рассмотрены в Главе 8. Усадка полимерных гелей заметно отличается от усадки коллоидного геля. Процесс усадки начинается при низких температурах, величина усадки зависит от метода, использованного для приготовления геля. Во всем диапазоне температур усадка геля, полученного при кислотном катализе (кривая А), значительно превосходит, усадку геля, полученного в щелочных условиях (кривая Б). Процесс спекания полимерных гелей гораздо сложнее процесса спекания коллоидных гелей. Кроме того, уплотнение полимерных гелей невозможно объяснить одним лишь процессом вязкого спекания.

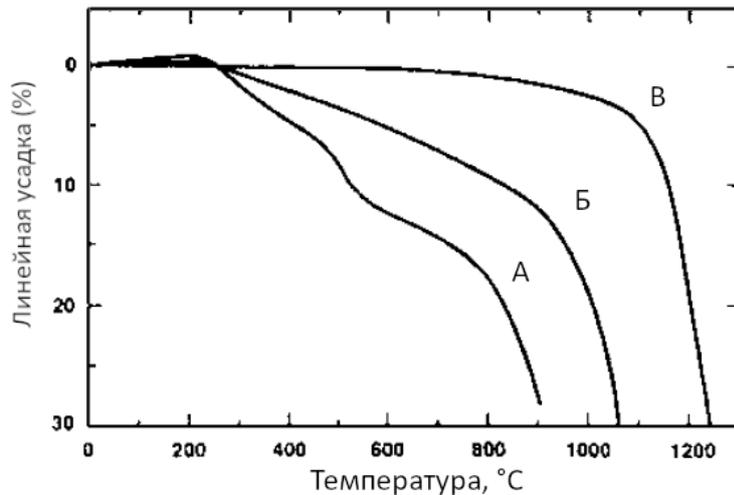


Рисунок 5.29. Температурная зависимость линейной усадки при постоянной скорости нагрева 2 °C/мин для полимерного ксерогеля оксида кремния полученного в кислой (А) и щелочной (Б) среде, коллоидного ксерогеля оксида кремния (В). Гели, катализируемые кислотой и основанием, были получены с использованием 4 моль H<sub>2</sub>O на моль ТЭОС [43]

Превращение полимерного ксерогеля в плотное стекло при спекании обусловлено действием четырех механизмов: (1) усадки, вызванной действием капиллярных сил (2) конденсационной полимеризации, приводящей к увеличению количества сшивок, (3) релаксации с формированием структуры переохлажденной жидкости, и (4) вязкого течения. Температурный диапазон, в котором каждый из этих механизмов вносит свой вклад в уплотнение, зависит от параметров структуры порового пространства и твердой фазы геля (например, размера пор и плотности элементов каркаса), а также от скорости нагрева и предшествующей термической обработки. Температурные диапазоны действия каждого из этих механизмов представлены на рисунке 5.30 на примере усадки и потери массы боросиликатного геля при нагреве с постоянной скоростью 0,5 °C/мин. На рисунке выделены три области:

Область I: потеря веса без усадки (25–150 °C)

Область II: потеря веса с одновременной усадкой (150–525 °C)

Область III: усадка без потери веса (>525 °C)

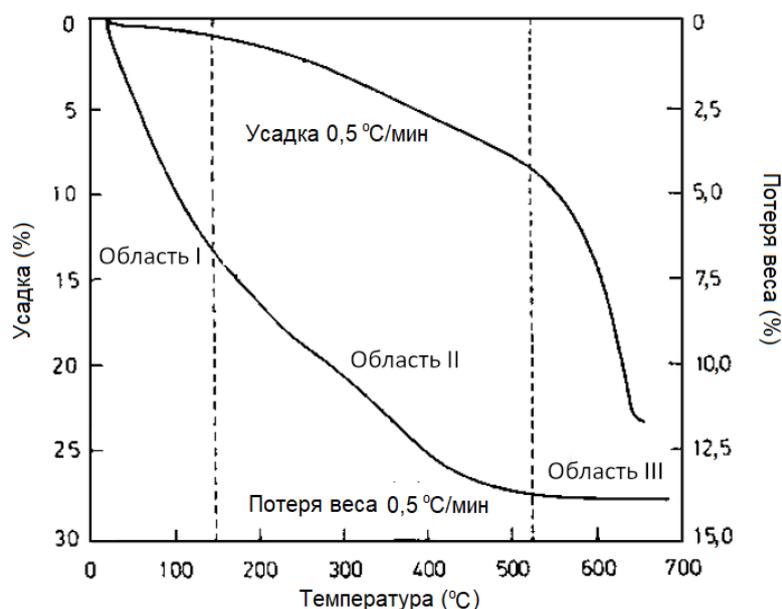


Рисунок 5.30. Линейная усадка и потеря веса боросиликатного геля при нагревании с постоянной скоростью 0,5 °C/мин [41]

## Область I

Потеря веса в области I связана с десорбцией физически адсорбированной воды и спирта. В этой области наблюдается небольшая усадка, связанная с увеличением поверхностной энергии из-за десорбции. Поверхностная энергия увеличивается с  $\sim 0,03$  Дж/м<sup>2</sup> для поверхности, насыщенной водой и спиртом, до  $\sim 0,15$  Дж/м<sup>2</sup> для чистой поверхности гидроксида кремния (т.е. образованной после десорбции). Это увеличение поверхностной энергии приводит к увеличению капиллярного давления.

## Область II

Потеря веса в этой области объясняется двумя процессами. Во-первых, вода удаляется как побочный продукт реакций поликонденсации:



Реакция, описываемая уравнением (5.53) может протекать внутри каркасной фазы или на ее поверхности.

Во-вторых, происходит окисление остаточного углерода, изначально присутствующего в виде негидролизованых алкоксигрупп. Эксперименты показывают, что удаление углерода практически завершается при температуре 400 °С, но водород удаляется непрерывно во всем диапазоне температур (150–525 °С).

Усадку в области II можно объяснить только уплотнением твердой каркасной фазы геля. В качестве альтернативы можно постулировать удаление очень мелких пор путем вязкого течения, но размер пор в этом случае должен быть менее  $\sim 0,4$  нм. Однако поры такого размера были бы неотличимы от свободного объема каркасной фазы. Существует два механизма уплотнения каркасной фазы: (1) протекание реакции полимеризации (как например, уравнение 5.53), приводящей к повышению плотности сшивки полимерной цепи, и (2) релаксация структуры полимерной сетки при которой структура приобретает структуру стекла. Релаксация структуры происходит за счет диффузионной перестройки полимерной сетки без вытеснения воды и других продуктов. Относительный вклад каждого механизма в общее уплотнение в области II количественно оценить трудно.

Уплотнение каркаса будет незначительным для коллоидных гелей, в которых твердая сетка имеет ту же структуру, что стекло аналогичного состава. Уплотнение каркаса будет вносить наибольший вклад в усадку для слабо сшитых гелей, что подтверждается результатами, приведенными на рисунке 5.29.

## Область III

Большая и довольно быстрая усадка в этой области согласуется с механизмом уплотнения за счет вязкого течения. Поры в геле, образованные после удаления жидкости на стадии высушивания, удаляются на этом этапе. Движущей силой уплотнения является уменьшение площади поверхности раздела твердое тело-газ, связанной с порами. Исследования показывают, что, несмотря на малую потерю веса, на кинетику уплотнения в этой области могут оказывать существенное влияние реакции полимеризации и релаксация структуры.

В таблице 5.7 приведены основные механизмы усадки и их относительный вклад в общую усадку боросиликатного геля (рисунок 5.30). Как видно, механизмы конденсационной полимеризации и релаксации структуры вносят значительный вклад в уплотнение каркаса.

**Преобладающие механизмы усадки боросиликатного геля  
и их относительный вклад в общую усадку [42]**

Область	Температурный диапазон (°С)	Механизм	Относительный вклад (%)
I	25-150	Капиллярное сжатие	3
II	150-525	Конденсационная полимеризация и структурная релаксация	33
III	>525	Вязкое течение	63

Выше было приведено описание процесса спекания гелей под действием имеющихся движущих сил. Следует также учитывать и другие факторы, оказывающее значительное влияние на процесс спекания. Уплотнение предполагает наличие массопереноса, следовательно, этот процесс будет иметь кинетические ограничения. Кинетика определяет продолжительность процесса и зависит не только от физической и химической структуры геля, но и от температурно-временного режима нагрева. Например, на уплотнение может существенно влиять скорость нагрева. Повышенная скорость нагрева сокращает время, затрачиваемое на каждое единичное приращение температуры, и, следовательно, уменьшает вязкий поток в данном температурном интервале. Однако повышенная скорость нагрева также снижает количество сшивок и степень структурной релаксации, которые могут происходить в том же температурном интервале, поэтому вязкость геля при каждом единичном приращении температуры снижается. При определенных условиях скорость вязкого спекания может увеличиваться при достаточно высоких скоростях нагрева [41].

По окончании высушивания структура геля обычно содержит довольно большое количество негидролизированных алкоксигрупп. Они окисляются и удаляются в виде газов при температуре ниже  $\sim 400$  °С. Отсутствие тщательного контроля процесса спекания может привести к появлению следующих проблем. Первая – это захват газа порами, приводящий к вздутию геля при более высоких температурах. Это может происходить, например, если скорость нагрева настолько высока, что поры становятся изолированными до того, как произойдет полное окисление алкоксигрупп. Дальнейший нагрев до более высоких температур вызывает увеличение давления газа в порах, что приводит к расширению пор и вздутию геля. Вторая проблема – наличие углеродных примесей в геле из-за неполного окисления. В некоторых случаях гель может стать черным при температуре около 400 °С. В целом, на этой стадии спекания температура должна быть достаточно высокой, чтобы окислить алкоксигруппы, но в то же время достаточно низкой, для того чтобы предотвратить закрытие пор.

Приведенное выше рассмотрение процесса спекания геля предполагало получение плотного стекла, однако высокая плотность достигается не всегда. Для материалов склонных к кристаллизации, таких как керамика, кристаллизация может происходить до окончания процесса уплотнения. Кристаллические материалы, как правило, труднее поддаются спеканию, чем аморфные материалы аналогичного состава. Следовательно, кристаллизация, происходящая до завершения уплотнения, как правило, ему препятствует. Если максимальное уплотнение достигается до начала кристаллизации, необходим этап контролируемого нагрева для управления процессами образования и роста кристаллических зерен. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в Главе 11.

При получении стекол из полимерных гелей структура эволюционирует совсем иначе, чем у стекла аналогичного состава, полученного обычным плавлением. Поэтому важным является вопрос об идентичности структуры и свойств стекол, изготовленных золь-гель методом, и аналогичных стекол, полученных плавлением. Текущие данные

свидетельствуют о том, что для гелей, спеченных при температурах *выше* температуры стеклования, структура и свойства совпадают со структурой и свойствами стекла.

## 5.6. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛЕЙ

От рассмотрения физики и химии золь-гель процесса, перейдем к рассмотрению некоторых практических вопросов, связанных с получением гелей. В случае получения простых оксидов (например, SiO<sub>2</sub>), методы довольно однозначны. Однако, приведенные ниже соображения должны быть приняты во внимание и при получении сложных оксидов, поскольку позволяют обеспечить получение продукта желаемого химического состава и высокой однородности. Гелевые композиции с одним типом катиона металла (например, диоксид кремния или оксид алюминия) дают простые оксиды при пиролизе и называются однокомпонентными гелями. Многокомпонентные гели имеют составы с более чем одним типом катионов металлов и образуют при пиролизе сложные оксиды.

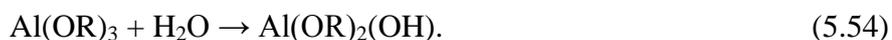
Широкий спектр составов для получения керамик и стекол золь-гель методом, а также подробности экспериментальных подходов к получению гелей приведены в работе [44]. Общие подходы будут описаны ниже на нескольких конкретных примерах. При рассмотрении многокомпонентных гелей мы ограничимся случаем, при котором гель содержит только два катиона металла.

### 5.6.1. Коллоидные гели

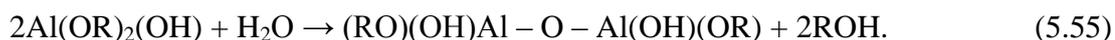
#### 5.6.1.1. Однокомпонентные гели

В случае однокомпонентных гелей коллоидные частицы диспергируются в воде и пептизируются кислотой или основанием для получения золя. Для достижения гелеобразования можно использовать два основных метода: (1) удаление воды из золя путем выпаривания с целью уменьшения объема золя, или (2) изменение рН, для снижения стабильности золя.

Ранее в этой главе был рассмотрен вариант золь-гель обработки коллоидных растворов оксида кремния и получения гелей SiO<sub>2</sub> из мелких частиц, полученных сжиганием аэрозолей [2-4]. Получение золь оксида алюминия из алкоксидов описано Йолдасом [45]. Алкоксиды алюминия, такие как втор-бутилат алюминия и изопропилат алюминия, легко гидролизуются водой с образованием гидроксидов. Образование того или иного гидроксида будет зависеть от условий, используемых при гидролизе. Первоначальная реакция гидролиза алкоксидов алюминия может быть записана в виде:



Реакция протекает быстро с дальнейшим гидролизом и конденсацией:



Следует иметь в виду, что уравнения (5.54) и (5.55) не являются точными и приведены для упрощенного описания. В случае образования полимеров со слабо сшитыми цепями, включение  $n$  ионов алюминия в цепочку определяется формулой  $\text{Al}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{(n+2)-x}(\text{OR})_x$ . По мере протекания реакции количество групп OR (т.е.  $x$ ) относительно  $n$  должно уменьшаться до значения, зависящего от температуры гидролиза и концентрации OR-групп в растворителе.

Гидролиз водой при комнатной температуре (20 °С) приводит к образованию моногидроксида, преимущественно аморфного. Его структура содержит относительно высокую концентрацию OR-групп. Считается, что присутствие OR-групп напрямую связано со структурным разупорядочением в аморфной фазе, поскольку их удаление (например, за счет старения в растворителе) неизбежно приводит к превращению аморфного гидроксида в кристаллический гидроксид, бёмит  $AlO(OH)$  или байерит  $Al(OH)_3$ . Старение при комнатной температуре приводит к образованию байерита в результате протекания процесса, заключающегося в растворении аморфного гидроксида и последующего осаждения в виде кристаллической фазы. Старение аморфного гидроксида при температурах выше 80 °С приводит к быстрому формированию бёмита. Поскольку превращение аморфного гидроксида в бёмит или байерит сопровождается высвобождением OR-групп, скорость реакции замедляется введением в растворитель спирта на стадии старения. Гидролиз алкоксидов алюминия горячей водой (80 °С) приводит к образованию бёмита, не подверженного старению.

Получение оксида алюминия методом коллоидного геля с использованием алкоксидов алюминия в качестве исходного материала включает следующие основные этапы:

1. Гидролиз алкоксида с осаждением гидроксида.
2. Пептизация осажденного гидроксида (например, добавлением кислоты) с образованием прозрачного<sup>44</sup> золя.
3. Гелеобразование (например, при испарении растворителя).
4. Высушивание геля.
5. Спекание ксерогеля.

Формирование золя является важной частью процесса синтеза. Бёмит и аморфный гидроксид, полученный гидролизом в холодной воде, можно пептизировать до прозрачного золя. Байерит не образует золь, и поэтому следует избегать его образования во время гидролиза. Кроме того, тип кислоты оказывает существенное влияние на возможность пептизации. В таблице 5.8 показано пептизирующее действие различных кислот на осадок, образующийся при гидролизе втор-бутилата алюминия. Аналогичные результаты получаются и при использовании изопропилата алюминия. Эффективными при пептизации оказываются только сильные кислоты, не образующие химических комплексов (или образующих только очень слабые комплексы) с ионами алюминия. Концентрация этих кислот также играет роль. Пептизация требует добавления по меньшей мере 0,03 моль кислоты на моль алкоксида (с последующим нагревом до ~80 °С и достаточного длительной выдержкой).

Количество кислоты, используемое для пептизации, также оказывает существенное влияние на гелеобразование и на свойства получаемого оксида алюминия. Существует критическая концентрация кислоты, при которой объем геля минимален. Для азотной кислоты эта критическая концентрация составляет ~ 0,07 моль на 1 моль алкоксида. Концентрация такого геля равна 25 мас.% в пересчете на  $Al_2O_3$ . Отклонение от критической концентрации кислоты в сторону большего или меньшего значения вызывает резкое увеличение объема геля (рисунок 5.31). При более высокой концентрации кислоты гели могут содержать всего 2-3 мас.%  $Al_2O_3$ . Гели, содержащие менее ~4 мас.%  $Al_2O_3$ , из-за большой усадки не сохраняют свою целостность после высушивания и спекания.

---

<sup>44</sup> Слабо опалесцентного (прим.ред.)

**Пептизирующий эффект различных кислот, действующих на осадок, образующийся при гидролизе *втор*-бутилата алюминия [45]**

Кислота	Формула	Состояние осадка <sup>а</sup>
Азотная	$\text{HNO}_3$	Чистый золь
Соляная	$\text{HCl}$	Чистый золь
Хлорная	$\text{HClO}_4$	Чистый золь
Плавиковая	$\text{HF}$	Непептизированный
Йодная	$\text{HIO}_4$	Непептизированный
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4$	Непептизированный
Фосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4$	Непептизированный
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3$	Непептизированный
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Чистый золь
Трихлоруксусная	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	Чистый золь
Монохлоруксусная	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	От прозрачного до мутного
Муравьиная	$\text{HCOOH}$	От прозрачного до мутного
Щавелевая	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Непептизированный
Фталевая	$\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$	Непептизированный
Лимонная	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Непептизированный
Карболовая	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	Непептизированный

<sup>а</sup> Через 7 дней при 95 °С.

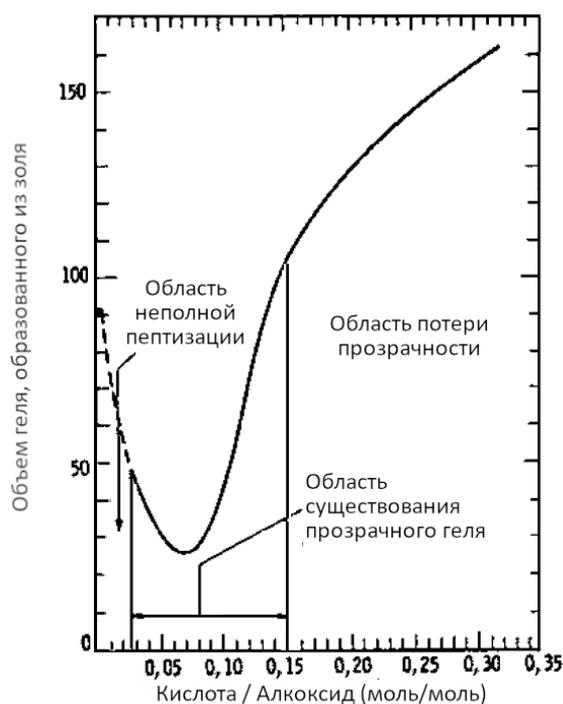


Рисунок 5.31. Влияние концентрации кислоты на объем геля, образовавшегося из пептизированного золя бемита [35]

### 5.6.1.2. Многокомпонентные гели

Первоочередной задачей при получении многокомпонентных коллоидных гелей является предотвращение сегрегации отдельных компонентов. Для их получения используются различные методики, такие как: (1) соосаждение смешанных оксидов или

гидроксидов, (2) смешивание золь различных оксидов или гидроксидов и (3) смешивание золь и растворов солей.

Общий подход методики соосаждения заключается в смешивании растворов солей или алкоксидов для получения требуемого состава с последующим гидролизом водой. Осажденный материал обычно называют гелем, но в отличие от гелей, полученных из дисперсий коллоидных частиц, он не диспергируется в воде. Химическая однородность осадков, полученных соосаждением, зависит от концентрации реагентов, pH и температуры раствора. Метод соосаждения подробно был рассмотрен в Главе 2 при описании процесса получения порошков сложных оксидов.

Когда гели образуются путем смешивания золь различных оксидов или гидроксидов, однородность смешивания в лучшем случае имеет порядок размера коллоидных частиц. Следовательно, химическая однородность таких гелей будет ниже, чем у гелей, полученных методом соосаждения (в предположении идеального соосаждения, то есть при отсутствии агрегации осаждаемых частиц). Примером использования метода смешивания золь является получение алюмосиликатных гелей, например гелей муллитового состава ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), путем смешивания золя бёмита и золя диоксида кремния [46, 47]. Эти золи коммерчески доступны или могут быть получены в лаборатории (например, гидролизом алкоксидов). В диапазоне pH ~ 2,5–8 поверхности частиц бёмита заряжены положительно, а поверхности частиц диоксида кремния – отрицательно. Смесь двух золь в пределах этого диапазона pH превращается в довольно гомогенный коллоидный гель. Это происходит из-за притяжения и тесного контакта между противоположно заряженными частицами бёмита и диоксида кремния.

Алюмосиликатная система также может быть использована для иллюстрации третьего метода – смешивания золь и растворов. В частности, золь бёмита смешивают с раствором ТЭОС в этаноле [46]. Гелеобразование в этом случае достигается при нагреве смеси для обеспечения испарения некоторого количества растворителя. Или, наоборот, золь диоксида кремния смешивают с раствором нитрата алюминия и смесь переводят в гель при нагревании.

## 5.6.2. Полимерные гели

Выше были подробно рассмотрены условия, приводящие к образованию полимерных однокомпонентных гелей, таких как ксерогели оксида кремния. Переходя к рассмотрению многокомпонентных гелей, необходимо учитывать ряд особенностей. В качестве примера рассмотрим процесс образования стекол системы диоксид кремния – диоксид титана. Удобной отправной точкой для получения геля является гидролиз и конденсация смешанного раствора алкоксида кремния (например, ТЭОС) и алкоксида титана (например, тетраэтилата титана). Гидролиз алкоксида титана протекает намного быстрее, чем гидролиз алкоксида кремния. Неконтролируемое добавление воды к смеси двух алкоксидов может привести к интенсивному гидролизу алкоксида титана и образованию осадков, не пригодных для полимеризации. По этой причине при получении гелей с хорошей химической однородностью должна быть решена проблема несоответствия скоростей гидролиза. В целом, для приготовления многокомпонентных гелей используют пять различных подходов:

1. Использование двойных алкоксидов.
2. Частичный гидролиз наиболее медленно реагирующего алкоксида.
3. Использование смеси алкоксидов и солей металлов.
4. Медленное добавление небольшого количества воды.
5. Использование смеси алкоксидов с равными скоростями гидролиза.

Наиболее распространенными являются методы 2, 3 и 4.

### 5.6.2.1. Использование двойных алкоксидов

Использование двойных алкоксидов в качестве исходного материала для золь-гель метода направлено на устранение проблемы несоответствия скоростей гидролиза путем образования молекулы или молекулярных комплексов, в которых катионы металлов смешаны в желаемом соотношении. Двойной алкоксид гидролизуется и полимеризуется таким же образом, как описанные выше простые алкоксиды, содержащие один катион металла. Получаемый гель имеет то же соотношение двух металлов, что и двойной алкоксид. Следовательно, однородность смешения обеспечивается на атомарном уровне. Однако механизмы гидролиза и конденсации двойных алкоксидов в настоящий момент изучены не в полной мере. Существует лишь несколько работ, содержащих подробные исследования этой темы [48, 49].

В работе Дислиха [50] алюмомагниева шпинель  $MgAl_2O_4$  была получена из двойного алкоксида, синтезированного взаимодействием метилата магния с *втор*-бутилалом алюминия (рисунок 5.32). Использование этого подхода обеспечивает высокую степень однородности геля. К примеру, при нагреве ксерогеля основные рентгеновские рефлексы шпинели начинают проявляться при  $\sim 250$  °C, а кристаллизация завершается при  $\sim 400$  °C. Для сравнения, коллоидные гели того же материала, приготовленные Брэттоном [51] с использованием метода соосаждения, при температуре  $\sim 400$  °C все еще содержат гидроксид  $Al(OH)_3$ .

Несмотря на высокую степень химической однородности, достигаемую при использовании двойных алкоксидов, использование этого метода ограничено, поскольку многие двойные алкоксиды трудно синтезировать или они являются нестабильными. Кроме того, для заданного двухкомпонентного геля подбор химического состава путем изменения соотношения катионов металлов является весьма трудоемкой задачей, поскольку в каждом случае необходимо синтезировать новый двойной алкоксид.

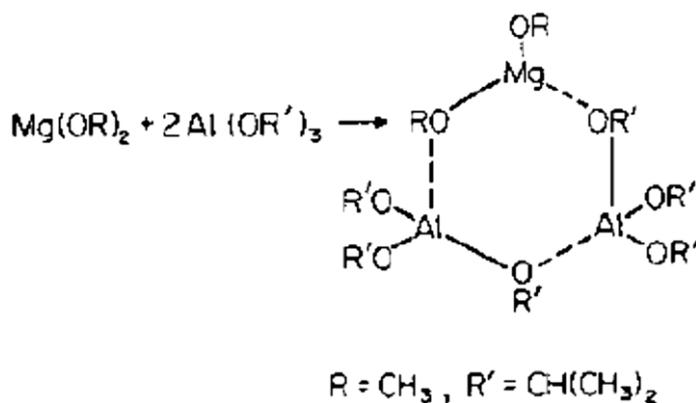


Рисунок 5.32. Двойной алкоксид магния-алюминия образуется в результате реакции раствора, содержащего 1 моль метилата магния с 2 моль *втор*-бутилалата алюминия в спирте [50]

### 5.6.2.2. Частичный гидролиз наиболее медленно реагирующего алкоксида

Этот метод, включающий частичный гидролиз наиболее медленно реагирующего алкоксида перед добавлением другого алкоксида, был предложен Томасом [52] и популяризирован работой Йолдаса [15, 53]. Идея этого подхода состоит в том, что добавляемый негидролизированный алкоксид будет конденсироваться с частично гидролизованными участками, образованными в результате гидролиза первого компонента (*гетероконденсация*), а не с самим собой (*гомоконденсация*). В отличие от использования двойных алкоксидов, химическая однородность геля, полученного

методом частичного гидролиза наиболее медленно реагирующего алкоксида будет зависеть от размера полимерных частиц, к которым добавлен последний компонент.

В качестве примера рассмотрим систему SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, для которой исходными материалами обычно являются ТЭОС и этилат титана (IV) Ti(OEt)<sub>4</sub>. Напомним, что скорость гидролиза ТЭОС намного ниже по сравнению со скоростью гидролиза алкоксида титана. Если ТЭОС разбавить этанолом (например, 1 моль этанола на 1 моль ТЭОС) и провести частичный гидролиз раствора с добавлением 1 моль воды на моль ТЭОС, большинство силанольных частиц будет содержать одну OH-группу:



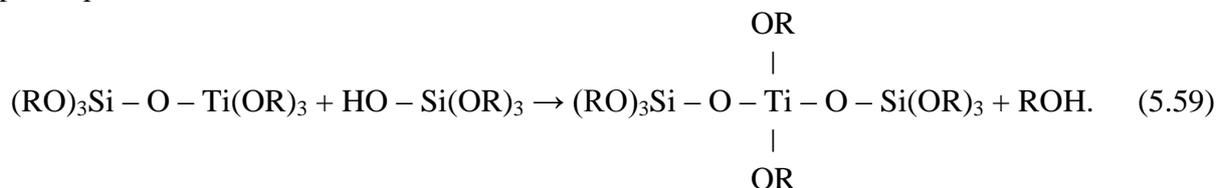
Как было отмечено ранее, эти растворимые силанолы будут претерпевать реакции конденсации при старении. В рассматриваемой ситуации, когда количество OH-групп в силаноле ограничено примерно единицей на молекулу, а система является разбавленной, в течение первых нескольких часов скорость конденсации будет низка при условии, что температура среды низкая, например, комнатная. В этом случае:



Если в раствор вводить этилат титана при интенсивном перемешивании, протекает гетероконденсация:



Дальнейшая конденсация, например, с другими силанольными группами происходит при старении:



Реакции гетероконденсации, описываемые уравнениями (5.58) и (5.59) происходят с большей скоростью, чем реакция самоконденсации, описываемая уравнением (5.57). По этой причине разнородные составляющие (то есть молекулярные частицы кремния и титана, а не только кремний) стремятся занять соседние положения. Следовательно, образуется гель с хорошей химической однородностью. Кроме того, продукт реакции остается в растворе, поскольку гидроксильных групп слишком мало для того, чтобы вызвать осаждение. После включения кремния и титана в полимерную сетку дополнительное добавление воды приводит к завершению реакции гидролиза и конденсации с образованием однофазного геля. На рисунке 5.33 показано применение этого метода для приготовления пятикомпонентного боросиликатного стекла [54].

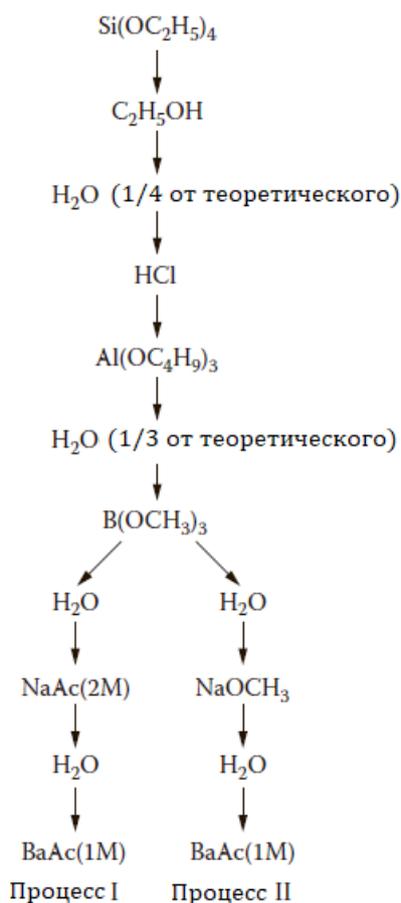


Рисунок 5.33. Синтез пятикомпонентного оксида путем последовательного добавления алкоксидов (или солей) к частично гидролизованым конденсатам [54]

### 5.6.2.3. Использование смеси алкоксидов и солей металлов

Для некоторых металлов использование алкоксидов затруднено, поскольку они недоступны, сложны в приготовлении или использовании, или слишком дороги. В первую очередь это относится к элементам I и II группы, алкоксиды которых являются твердыми, нелетучими и зачастую малорастворимыми. Хорошей альтернативой являются соли металлов при условии, что они легко превращаются в оксид путем термического или окислительного разложения [55, 56]. Соль должна быть растворимой в спирте для того, чтобы ее можно было смешивать с раствором алкоксида без преждевременного гидролиза алкоксида.

Для этих целей подходят соли органических кислот, в частности ацетаты, а также цитраты, формиаты и тартраты. Нитраты, возможно, являются единственными подходящими неорганическими солями, потому что другие, такие как хлориды или сульфаты, более термически стабильны, а их анионы трудно удалить. Однако нитраты обладают высокой окислительной способностью, поэтому при нагреве геля следует соблюдать осторожность, чтобы снизить риск взрыва. Проблема, с которой часто сталкиваются при использовании этого метода, заключается в том, что соль часто кристаллизуется во время высыхания геля, что приводит к потере химической однородности.

Механизм включения ионов металла в структуру полимеризуемого алкоксида мало изучен. Обычно, при реализации данного подхода [54-57] сначала формируют раствор всех компонентов, которые должны быть добавлены в виде алкоксидов, как описано ранее, затем добавляют раствор одной или нескольких солей в спирте (или, если это невозможно, в воде). Вода используется для дальнейшего гидролиза (рисунок 5.33). В результате все компоненты равномерно диспергируются и при последующем гелеобразовании происходит встраивание элементов в сетку геля.

#### 5.6.2.4. Медленное добавление небольшого количества воды

Для большинства алкоксидов металлов гидролиз с избытком воды приводит к образованию осадков нерастворимых оксидов или гидроксидов, бесполезных для дальнейших реакций полимеризации (5.21)-(5.23). Однако если к достаточно разбавленному раствору медленно добавлять небольшие количества воды, из этих алкоксидов можно формировать полимеризуемые молекулярные частицы. Например, когда разбавленный раствор алкоксида бора в спирте подвергается воздействию воды, сначала образуются растворимые переходные молекулярные частицы, такие как  $B(OR)_2(OH)$  и  $B(OR)(OH)_2$ , соответствующие различным степеням протекания гидролиза, например:



Эти частицы могут вступать в реакции конденсации, приводящие к образованию полимерной сетки, как это было ранее показано для силанолов.

Йолдас исследовал влияние способа добавления воды на однородность раствора ТЭОС и метилата бора  $B(OCH_3)_3$  при синтезе стекол  $SiO_2-B_2O_3$  [15]. Результаты показаны на рисунке 5.34. Если содержание воды превышает определенное значение, однородность раствора теряется из-за осаждения. Метилат бора гидролизуеться намного быстрее, чем ТЭОС, и осаждается в виде  $B_2O_3$ . При более низком содержании воды частично гидролизованные молекулярные частицы растворимы. Реакции конденсации между частично гидролизованными частицами приводят к образованию однородного геля. Линия, отделяющая прозрачный раствор от раствора, содержащего осадок, может быть описана уравнением:

$$M_{\text{воды}} = A(M_{MB}) + B(M_{TЭОС}), \quad (5.61)$$

где  $M_{\text{воды}}$ ,  $M_{MB}$  и  $M_{TЭОС}$  – количество моль воды, метилат бора и ТЭОС, соответственно. Для  $M_{BE} = 1$ , согласно рисунку 5.34, значения  $A \approx 1,5$  и  $B \approx 4$ . Эти значения показывают, что для осаждения путем медленного добавления воды, требуется  $\sim 1,5$  моль воды на 1 моль метилат бора (5.23), и на каждый моль ТЭОС, добавляемого в систему, требуется дополнительно 4 моль воды.

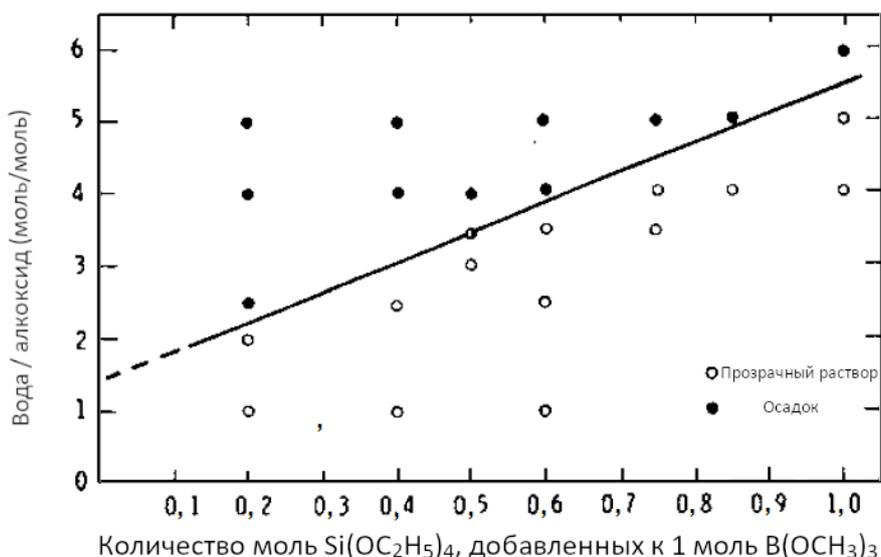


Рисунок 5.34. Области образования осадка и прозрачного раствора при гидролизе смесей ТЭОС и метилата бора разного состава [15]

### 5.6.2.5. Использование смеси алкоксидов с равными скоростями гидролиза

Ранее мы отмечали, что для заданного металла  $M$  скорость гидролиза алкоксида  $M(OR)_x$  зависит от длины алкильной группы  $R$ . Это предполагает возможность согласования скоростей гидролиза алкоксидов различных металлов с помощью тщательного выбора алкоксидных групп. В качестве примера рассмотрим систему  $SiO_2-TiO_2$ . Алкоксиды кремния гидролизуются медленно, но тетраметоксисилан (ТМОС) среди них имеет самую высокую скорость гидролиза. Путем выбора алкоксида титана с достаточно длинной алкильной группой можно согласовать скорость его гидролиза со скоростью гидролиза ТМОС. Яман и др. [58] обнаружили, что гидролиз смешанного раствора ТМОС и трет-амилата титана  $Ti[OC(CH_3)_2C_2H_5]_4$  приводит к получению однородного геля.

Как правило, этот метод используется редко из-за трудностей, связанных с точным согласованием скоростей гидролиза или получением алкоксидов с требуемыми скоростями гидролиза. Более многообещающий подход описан Ливажем и др. [59, 60], показавшим, что хелатирующие агенты, такие как ацетилацетон, могут реагировать с алкоксидами на молекулярном уровне, приводя к получению новых молекулярных прекурсоров. Таким образом, весь процесс гидролиза-конденсации может быть изменен. Например, с использованием хелатирующих агентов гидролиз алкоксидов переходных металлов может быть замедлен и достигнута более высокая химическая однородность в многокомпонентных гелях.

#### *Сравнение методов получения*

Для сравнения однородности многокомпонентных гелей, полученных разными методами, Яман и др. [58] для состава, соответствующего 93,75 мол.%  $SiO_2$  и 6,25 мол.%  $TiO_2$  получали гели способами (2), (4) и (5). Каждый полученный гель плавил с образованием стекла, а в качестве меры оценки однородности геля использовали данные по оптическому пропусканию стекла. Было обнаружено, что однородность стекол, полученных с использованием выбранных трех методов, не имела существенных различий. Однородность стекол также сравнивали с однородностью стекла, полученного путем плавления механически смешанных гелей. Для этого были отдельно приготовлены гели  $SiO_2$  и  $TiO_2$  путем гидролиза индивидуальных алкоксидов, после чего они были механически смешаны. Однородность стекол, приготовленных из смесей алкоксидов, была намного выше по сравнению со стеклом, полученным из смеси гелей.

## 5.7. ПРИМЕРЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДА

Области применения золь-гель метода подробно описаны в книге [6]. Обзор с обширным списком ссылок также дан в работе [1]. Применение золь-гель метода обусловлено возможностью получения изделий разного вида (например, пленок, волокон, монолитов и порошков), непосредственно из геля; возможностью контроля состава и микроструктуры; низкой температурой обработки. Золь – гель процесс также имеет свои проблемы. Многие алкоксиды дороги, и работа с ними требует поддержания сухой инертной атмосферы (например, в перчаточном боксе). Высушивание часто является ограничивающим этапом для получения изделий толщиной более 1 мм, а усадка во время высушивания и спекания достаточно велика. Некоторые преимущества и недостатки процесса приведены в таблице 5.9.

**Сравнение полимерного золь-гель метода  
с обычными методами изготовления керамик и стекла**

<b>Преимущества</b>	<b>Недостатки</b>
1. Высокая чистота.	1. Дорогое сырье.
2. Высокая химическая однородность при синтезе многокомпонентных систем.	2. Большая усадка при изготовлении.
3. Низкая температура получения.	3. Стадия высушивания увеличивает время изготовления.
4. Изготовление керамик и стекол новых составов.	4. Ограничивается изготовлением небольших изделий.
5. Легкость изготовления изделий специфической формы, таких как пленки и волокна.	5. Требуется особая обработка сырья.

Хотя потенциальных применений золь-гель метода много, фактическое количество успешных применений ограничено. Получение тонких пленок (и покрытий) представляет собой одно из немногих успешных коммерческих применений золь-гель метода, поскольку в этом случае удастся сохранить преимущества и избежать недостатков. Однако даже для пленок сохраняются проблемы с растрескиванием при попытках увеличения толщины изделия ( $> 1$  мкм). Золь-гель метод позволяет вытягивать волокна из вязких золь и используется для получения непрерывных огнеупорных волокон с высокой прочностью, жесткостью и химической стойкостью для армирующей фазы в композитах. В случае получения монолитной керамики и стекла замена золь-гель методом традиционных методов производства (плавление стекла или порошок метод) маловероятна и возможна только в том случае, если золь-гель методом будут получены новые составы с уникальными свойствами. Синтез порошков золь-гель методом был рассмотрен в Главе 2.

### **5.7.1. Тонкие пленки и покрытия**

Золь или растворы можно использовать для получения тонких пленок широко используемыми методами, такими как погружение<sup>45</sup>, центрифугирование<sup>46</sup> и распыление. Далее будут рассмотрены следующие методы: (1) нанесение покрытий погружением, когда объект, на который нужно нанести покрытие, опускают в раствор и извлекают из него с определенной скоростью, и (2) нанесение покрытия методом центрифугирования, когда раствор капает на объект, который вращается с высокой скоростью. На практике в настоящее время более широко используется метод нанесения покрытий погружением.

Общим требованием к процессу нанесения покрытий является малое значения краевого угла смачивания между раствором и поверхностью объекта. В этом случае раствор растекается по поверхности. Обычно в золе присутствует вода, но, в некоторых случаях, реакции гидролиза и конденсации могут быть осуществлены влагой воздуха. Покрытие формируется после спекания нанесенного золь. Каждому способу нанесения покрытия присущи преимущества и недостатки. Покрытие методом погружения не требует специального оборудования. Покрываются как внутренние, так и внешние поверхности, смоченные раствором. При этом, раствор не должен быть слишком

<sup>45</sup> В иностранной литературе используется термин dip coating. В русском языке также используется англицизм – дип коутинг. (прим.ред.)

<sup>46</sup> В иностранной литературе используется термин spin coating. В русском языке также используется англицизм – спин коутинг. (прим.ред.)

чувствителен к влаге, поскольку он обычно подвергается воздействию атмосферы во время процесса нанесения покрытия. Использование метода центрифугирования приводит к нанесению покрытия только с одной стороны объекта, а используемый раствор необходимо изолировать от воздействия влаги во время хранения. Краевые эффекты могут возникать при нанесении покрытий на не осесимметричные объекты. Поскольку практическая реализация вращения больших объектов затруднена, покрываемые таким способом объекты обычно имеют форму маленьких плоских дисков.

### 5.7.1.1. Покрытие погружением

Физика нанесения покрытия методом погружения была рассмотрена Скривеном [62], который разделил процесс на пять этапов: погружение, запуск, осаждение, дренаж и испарение (рисунок 5.35). В случае летучих растворителей, таких как спирты, испарение обычно сопровождает этапы запуска, осаждения и дренажа. Непрерывный процесс нанесения покрытия погружением (рисунок 5.35е) проще, поскольку он позволяет разделить в пространстве стадию погружения от других стадий; фактически исключает этап запуска, минимизирует время дренажа в осажденной пленке и испарение на последующих этапах.

Толщина пленки в области осаждения (положение 3 на рисунке 5.35е) контролируется конкурирующим действием по меньшей мере 6 сил:

1. Вязкое сопротивление жидкости движению подложки, направленному вверх.
2. Сила тяжести.
3. Результирующая сила поверхностного натяжения в вогнутом мениске.
4. Сила инерции жидкости, поступающей в область осаждения.
5. Градиент поверхностного натяжения.
6. Положительное или отрицательное расклинивающее давление (существенно для пленок толщиной менее 1 мкм).

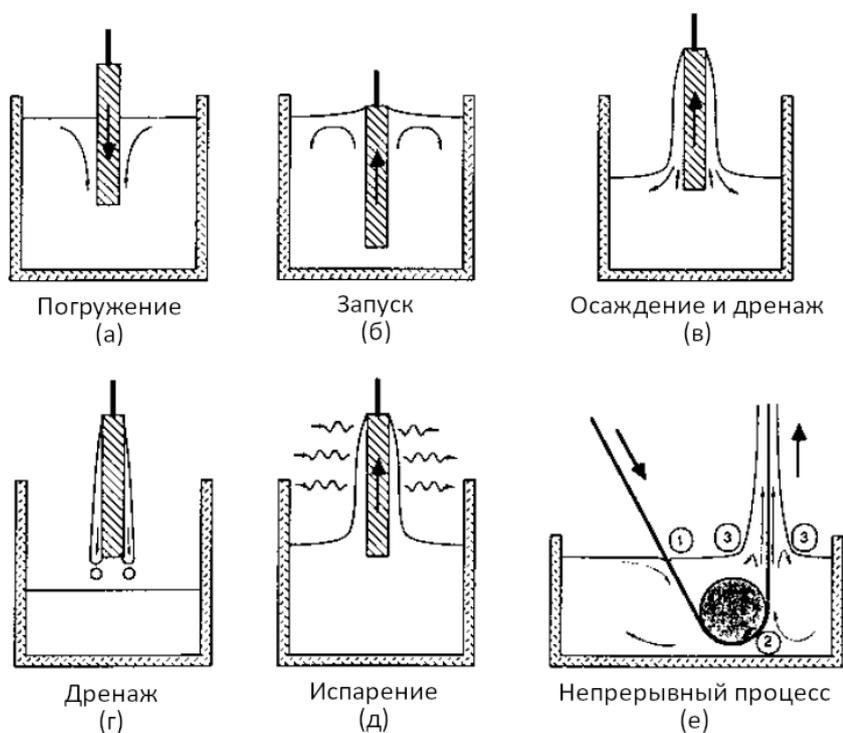


Рисунок 5.35. Схематическое изображение этапов нанесения покрытий методом погружения в случае реализации: (а) – (д) единичного процесса; (е) непрерывного процесса [62]

В случае, когда вязкость жидкости  $\eta$  и скорость движения подложки  $U$  достаточно высоки для того, чтобы поддерживать кривизну мениска постоянной, толщина нанесенной пленки  $h$  будет определяться равновесием силы вязкого трения (пропорциональной  $\eta U/h$ ) и силы тяжести (пропорциональной  $\rho gh$ , где  $\rho$  – плотность жидкости и  $g$  – ускорение свободного падения). Таким образом:

$$h = c_1(\eta U/\rho g)^{1/2}, \quad (5.62)$$

где коэффициент пропорциональности  $c_1$  равен  $\sim 0,8$  для ньютоновских жидкостей [63].

Когда вязкость жидкости и скорость движения подложки недостаточно высоки, как это обычно бывает в золь-гель методе, выражение (5.62) дополняется отношением силы вязкого трения к величине поверхностного натяжения  $\gamma_{LV}$  в соответствии с соотношением, полученным Ландау и Левичем [64]:

$$h = 0,944(\eta U/\gamma_{LV})^{1/6}(\eta U/\rho g)^{1/2}. \quad (5.63)$$

Из уравнения (5.63) получаем:

$$h = 0,944(\eta U)^{2/3}/(\gamma_{LV})^{1/6}(\rho g)^{1/2}. \quad (5.64)$$

Следовательно, толщина пленки будет изменяться пропорционально  $(\eta U)^{2/3}$ . Применимость уравнений (5.62)-(5.64) к процессу осаждения пленок в золь-гель методе была проверена лишь в нескольких работах. Стробридж и Джеймс [65] исследовали взаимосвязь между толщиной пленки и вязкостью для катализируемого кислотой гидролиза раствора ТЭОС (отношение  $H_2O$ : ТЭОС = 1,74), нанесенного на стеклянные подложки при скорости извлечения подложки  $U$ , лежащей в диапазоне 5–15 см/мин. Существенные отклонения от выражения (5.62) наблюдались при увеличении скорости. В работе Бринкера и Эшли [1] для золь-гелей диоксида кремния, в которых структура прекурсоров варьировалась от слаборазветвленных полимеров до высококонденсированных частиц, показано, что для полимерных золь-гелей  $h$  изменяется приблизительно как  $U^{2/3}$  в соответствии с уравнениями (5.63) и (5.64) и согласуется с результатами Дислиха и Хусмана [66].

### 5.7.1.2. Покрытие методом центрифугирования

Как показано на рисунке 5.36, центрифугирование можно разделить на четыре стадии: осаждение, раскрутка, отделение и испарение [62, 67]. Как и при нанесении покрытий методом погружения, на протяжении всего процесса центрифугирования может происходить испарение. Изначально на поверхности, которая находится в покое или медленно вращается, осаждается избыток жидкости. На стадии раскрутки жидкость течет радиально под действием центробежной силы, создаваемой вращающейся подложкой. На стадии отделения избыточная жидкость стекает по периметру подложки в виде капель. По мере того, как пленка становится тоньше, скорость удаления избыточной жидкости на стадии отделения снижается из-за большего сопротивления потоку и большего влияния испарения на повышение вязкости за счет повышения концентрации нелетучих компонентов раствора. На четвертой стадии испарение становится основным механизмом снижения толщины пленки.

Ключевым этапом при нанесении покрытий методом центрифугирования является отделение. Пленка жидкости имеет тенденцию становиться более однородной по мере уменьшения толщины, и, будучи однородной, имеет тенденцию оставаться таковой при дальнейшем уменьшении толщины (при условии, что вязкость нечувствительна к сдвигу и ее значение постоянно на всей площади подложки). Причиной такого поведения является

равновесие центробежной силы, вызванной вращением и направленной радиально наружу, и силы сопротивления вязкого течения, направленной радиально внутрь.

Толщина изначально однородной пленки во время стадии отделения определяется следующим выражением [62]:

$$h(t) = \frac{h_0}{(1 + 4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)^{1/2}}, \quad (5.65)$$

где  $h_0$  – начальная толщина,  $t$  – время,  $\rho$  – плотность жидкости,  $\omega$  – угловая скорость.

При этом предполагается, что  $\omega$  и  $\rho$  постоянны. Пленки, изначально являющиеся неоднородными, также имеют тенденцию к повышению однородности в соответствии с уравнением (5.65).

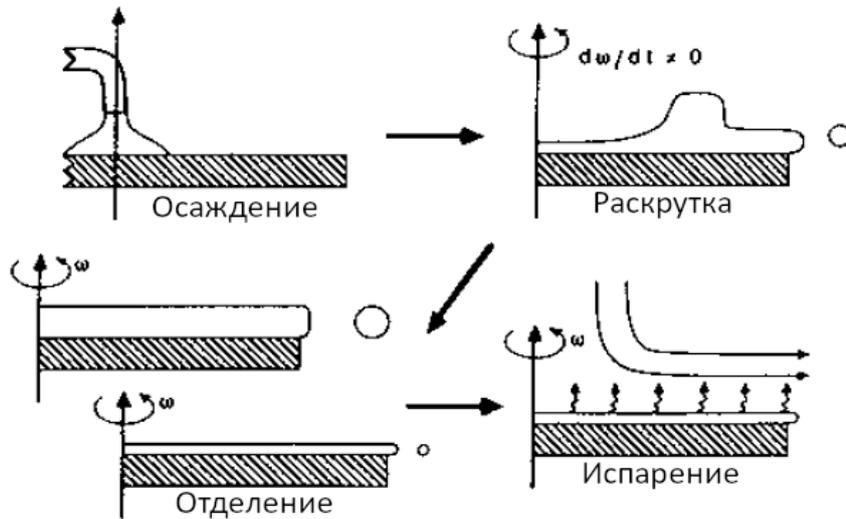


Рисунок 5.36. Этапы процесса нанесения покрытия центрифугированием [62]

Вращающаяся подложка создает устойчивую принудительную конвекцию пара над подложкой, так что коэффициент массопереноса  $k$  через газовую фазу оказывается одинаковым на всей площади подложки. Следовательно, скорость испарения по всей площади подложки также довольно равномерна. Используя грубую модель, предполагающую, что испарение происходит только после того, как скорость уменьшения толщины слоя падает до определенного значения, равного  $e\rho_A/\rho_A^0$ , где  $\rho_A$  – масса летучего растворителя, приходящегося на единицу объема,  $\rho_A^0$  – начальное значение,  $e$  – скорость испарения, зависящая от коэффициента массопереноса в газовой фазе, Мейерхофер [68] обнаружил, что конечная толщина и общее время, затраченное на достижение этой толщины, равны:

$$h_{\text{конеч}} = \left(1 - \frac{\rho_A^0}{\rho_A}\right) \left(\frac{3\eta e}{2\rho_A^0 \omega^2}\right)^{1/3} \quad (5.66)$$

$$t_{\text{конеч}} = t_{\text{отделения}} + h_{\text{отделения}} \left(\frac{\rho_A^0}{e\rho_A}\right). \quad (5.67)$$

Согласно уравнению (5.66) конечная толщина пленки изменяется обратно пропорционально  $\omega^{2/3}$  и прямо пропорционально  $\eta^{1/3}$ .

### 5.7.1.3. Эволюция структуры пленок

Физические и химические процессы, контролирующие рост полимерных цепей и образование гелей в тонких пленках, по существу, аналогичны описанным ранее процессам для объемных гелей, однако есть некоторые особенности [1]. Перекрытие между стадиями осаждения и испарения создает конкуренцию между испарением (приводящим к уплотнению структуры) и реакциями конденсации (приводящими к повышению жесткости, тем самым увеличивая сопротивление уплотнению). Напомним, что для объемных систем стадии гелеобразования и высушивания обычно разделены. Агрегация, гелеобразование и высушивание пленок, осажденных погружением или центрифугированием, происходят в интервале от нескольких секунд до минут, в то время как для объемных систем это время составляет порядка нескольких дней или недель. По этой причине пленки подвергаются значительно меньшему старению, и в результате высушенная структура более компактна. Поток жидкости за счет стекания, испарения или отделения в сочетании с прикреплением прекурсоров к подложке создает напряжение сдвига внутри пленки во время осаждения. После гелеобразования, высушивание и дальнейшая конденсация приводят к появлению *вязких* напряжений в пленке. Объемные гели, как правило, не имеют внутренних напряжений.

Существующие и потенциальные применения пленок, полученных с помощью золь-гель метода, многочисленны [1, 61], и ожидается, что их число будет расти в будущем. В таблице 5.10 представлены некоторые возможные применения пленок и покрытий, приготовленных из растворов алкоксидов металлов [69].

Таблица 5.10

**Применение пленок, полученных из растворов алкоксидов металлов.**

Применение	Пример	Состав
Механическое	Защита	SiO <sub>2</sub>
Химическое	Защита	SiO <sub>2</sub>
Оптическое	Абсорбирующее	TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> ; SiO <sub>2</sub> -R <sub>m</sub> O <sub>n</sub> оксиды Fe, Cr и Co
	Отражающее	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>
	Анти-отражающее	Na <sub>2</sub> O-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
Электрическое	Сегнетоэлектрик	BaTiO <sub>3</sub> ; KTaO <sub>3</sub> ; PLZT
	Электронный проводник	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub> ; SnO <sub>2</sub> -CdO
	Ионный проводник	β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Каталитическое	Фотокатализатор	TiO <sub>2</sub>
	Носитель катализатора	SiO <sub>2</sub> ; TiO <sub>2</sub> ; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### 5.7.2. Волокна

Волокна могут быть получены двумя золь-гель способами. В одном из способов плотный монолитный материал получают золь-гель методом, высушиванием и спеканием с последующей традиционной вытяжкой волокон при температурах выше температуры размягчения стекла. Процесс изготовления монолитных гелей SiO<sub>2</sub> из мелких частиц, полученных пламенным окислением, описан Рабиновичем и др. [2, 3], Шерером и Луонгом [4]. По сравнению с волокнами, полученными вытягиванием из расплава, волокна, полученные из золь-гель монолитов имеют более высокую химическую чистоту, поскольку данный подход не требует стадии плавления, что позволяет избежать попадания примесей из тигля. Тем не менее, этот метод требует длительного времени обработки, а качество волокон для оптических применений уступает волокнам, полученным методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ<sup>47</sup>). Таким образом,

<sup>47</sup> В иностранной литературе используется термин chemical vapor deposition (CVD) (прим.ред.)

описанный метод практически не имеет никаких технологических или экономических преимуществ по сравнению с процессами ХОГФ.

Другой подход состоит в том, чтобы вытягивать волокна непосредственно из вязкого золя при температуре близкой к комнатной, а затем превращать их в плотные стеклянные или керамические волокна путем спекания. Преимущество этого способа состоит в том, что при относительно низких температурах с его помощью могут быть получены тугоплавкие и химически стойкие волокна, которые было бы трудно получить обычной вытяжкой из расплава. Обзор получения волокон  $\text{SiO}_2$  из прекурсоров ТЭОС представлен в работе Сакка [70]. Получение волокон из гелей проводят в условиях кислотного катализа и низкого содержания воды. Это означает, что полимерные частицы в растворе представляют собой более слабоветвленные полимеры. В этих условиях вытянутые волокна являются микропористыми и содержат значительное количество остаточных органических веществ, которые трудно полностью удалить перед спеканием. Многие составы прекурсоров приводят к получению волокон с неоднородным поперечным сечением. Влияние состава исходного раствора на процесс вытяжки и размер поперечного сечения волокон представлено на рисунке 5.37. Волокна, полученные этим золь-гель способом, не подходят для оптических применений, однако могут быть использованы в качестве армирующей фазы в композитах и в качестве огнеупорных тканей. В дополнение к волокнам  $\text{SiO}_2$ , примеры высокопрочных огнеупорных волокон, производимых промышленным способом по золь-гель технологии, включают материалы систем  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  [1, 70].

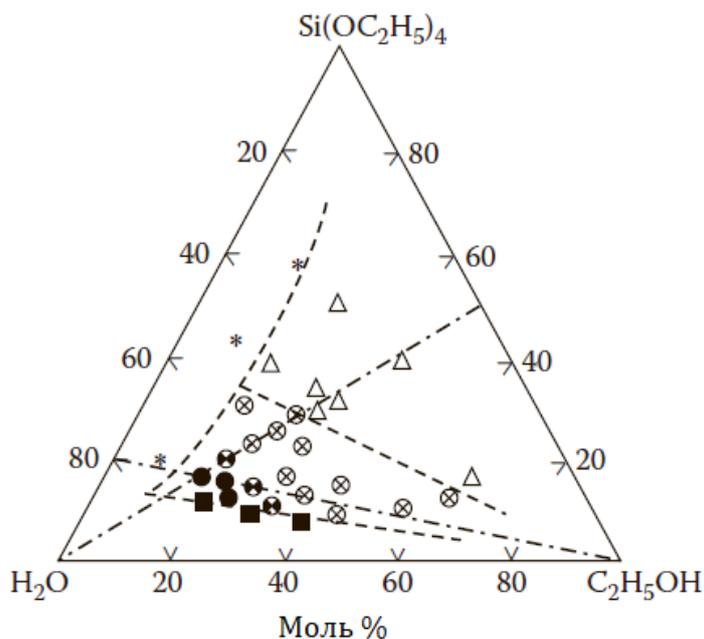


Рисунок 5.37. Влияние состава водно-спиртовых растворов ТЭОС, гидролизованых при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  с  $0,01$  моль  $\text{HCl}$  на моль ТЭОС на поведение волокна при вытяжке: (\*) не смешиваются, (□) не вытягиваются, (Δ) гелеобразование отсутствует, (●) круглое поперечное сечение, (⊗) некруглое поперечное сечение, (⊙) круглое и некруглое поперечное сечение [69]

### 5.7.3. Монолиты

Под монолитами понимаются объемные гели (толщиной более  $1\text{ мм}$ ), отлитые в форму и не имеющие трещин. Возможность получения изделий сложной формы путем литья геля в сочетании с относительно низкой температурой спекания являются привлекательными особенностями этого способа. Однако растрескивание в процессе высушивания и значительная усадка во время спекания могут привести к серьезным

проблемам при получении изделий заданной формы. Применение монолитных гелей позволяет использовать преимущества золь-гель процесса, такие как чистота, химическая однородность, пористость, низкие температуры обработки и возможность получения материалов новых составов. Основное применение – оптические компоненты, стекла с градиентным показателем преломления и прозрачные аэрогели, используемые в качестве детекторов и теплоизоляции [1].

#### 5.7.4. Пористые материалы

Золь-гель метод является привлекательным способом производства пористой керамики и стекла, поскольку такие характерные свойства гелей, как большая площадь поверхности, высокая пористость и малый размер пор, не достижимы с помощью традиционных методов. Помимо упомянутых выше применений прозрачных аэрогелей, пористые материалы находят применение в фильтрации, разделении, катализе и хроматографии [1, 61, 71].

### 5.8. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены физические и химические особенности золь-гель метода и его практическое применение при производстве керамик и стекла. Очевидно, что золь-гель метод открывает большие возможности как в науке, так и в технологии. Понимание научной проблематики метода создает основу для его успешного применения. Несмотря на то, что золь-гель метод обладает рядом преимуществ, он также не лишен и недостатков. Возможные области применения золь-гель метода многочисленны, но наиболее успешными из них являются получение пленок, волокон и пористых мембран. Для этих применений сохраняются преимущества процесса, а недостатков можно избежать. Несмотря на то, что число успешных применений золь-гель метода растет, он не может конкурировать с более традиционными методами массового производства монолитных керамик и стекол.

#### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5

5.1. Опишите обобщенные механизмы полимеризации и роста в водных коллоидных растворах оксида кремния в следующих диапазонах pH: (а)  $< 2$ , (б) от 2 до 7, (в)  $> 7$ .

5.2. Опишите эволюцию структуры коллоидных растворов оксида кремния в следующем диапазоне pH: (а)  $< 2$ , (б) от 2 до 7, (в)  $> 7$ .

5.3. Оцените величину свободной поверхностной энергии 1 г ксерогеля оксида кремния, имеющего 50% пор сферической формы диаметром 5 нм. Сравните свой ответ со значением свободной энергии поверхности 1 г сфер из кварцевого стекла диаметром 10 мкм. Удельную поверхностную энергию обоих материалов можно принять равной  $0,25 \text{ Дж/м}^2$ .

5.4. Необходимо приготовить примерно 50 г  $\text{SiO}_2$  с помощью золь-гель метода при следующих условиях. Приготовление начинается с добавления 10 моль  $\text{H}_2\text{O}$  на моль алкоксида в раствор 50 мол.% ТЭОС в этаноле. Определите объем каждого исходного материала, необходимого для процесса, предполагая, что реакция протекает полностью.

5.5. Ксерогель оксида кремния, полученный из алкоксида, имеет площадь поверхности  $S \approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$ , пористость  $P \approx 0,9$  и плотность  $\rho \approx 1,5 \text{ г}/\text{см}^3$ . Оцените проницаемость геля  $K$ .

5.6. Сравните расчетное значение  $K$  со значением, определенным по данным рисунка 5.21.

5.7. Алкогель содержит 5 об.% твердого вещества. Тщательное высушивание приводит к получению ксерогеля с пористостью примерно 50%. Оцените линейную усадку во время высушивания. При спекании получается максимально плотное твердое вещество, но потеря веса составляет 20%. Оцените линейную усадку при спекании.

5.8. В другом эксперименте алкогель из задачи 5.7 высушивают в сверхкритическом режиме с незначительной усадкой. В этом случае спекание также дает максимально плотное твердое вещество с потерей массы 20%. Оцените линейную усадку при спекании.

5.9. Объясните значение термина «химическая добавка для контроля высыхания (ХДКВ)». Кратко опишите роль ХДКВ в процессе высушивания. Какие недостатки вы видите в использовании ХДКВ?

5.10. Сравните характеристики высушивания и спекания гелей  $\text{SiO}_2$ , полученных двумя следующими способами:

- а. Метод коллоидного геля – гелеобразование коллоидных частиц  $\text{SiO}_2$ .
- б. Метод полимерного геля – гидролиз этилата кремния.

5.11. Опишите три метода получения  $\text{BaTiO}_3$  золь-гель методом и прокомментируйте химическую однородность геля, полученного каждым методом.

5.12. В эксперименте по нанесению покрытий методом погружения используется раствор ТЭОС в этаноле с вязкостью  $\eta = 2 \text{ мПа}\cdot\text{с}$ , плотностью  $\rho = 1,0 \text{ г}/\text{см}^3$  и скоростью извлечения  $U = 10 \text{ см}/\text{мин}$ . Предполагая, что поверхностное натяжение раствора  $\gamma_{LV} = 0,04 \text{ Дж}/\text{м}^2$ , используйте уравнение (5.64) для оценки толщины пленки жидкости, нанесенной на подложку.

5.13. Определите толщину конечной пленки, если в результате спекания достигается ее максимальная плотность ( $\rho_f = 2,2 \text{ г}/\text{см}^3$ ). Плотность растворителя  $\rho_s = 0,8 \text{ г}/\text{см}^3$ .

5.14. Сравните ключевые этапы производства пленок  $\text{TiO}_2$  толщиной 1 мкм на подложке из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  двумя следующими способами:

- а. Нанесение центрифугированием раствора алкоксида титана.
- б. Нанесение центрифугированием суспензии частиц  $\text{TiO}_2$ , синтезированных в пламени.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 5

1. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol–Gel Science; Academic Press: New York, 1990.
2. Rabinovich, E. M.; Johnson, D. W.; MacChesney, J. B.; Vogel, E. M. J. Non-Cryst. Solids. 1982, Vol. 47, 435.
3. Rabinovich, E. M.; MacChesney, J. B.; Johnson, D. W.; Stimpson, J. R.; Meagher, B. W.; Dimarcelto, F. V.; Wood, D. L.; Sigety, E. A. J. Non-Cryst. Solids. 1984, Vol. 63, 155.
4. Scherer, G. W.; Luong, J. C. J. Non-Cryst. Solids. 1984, Vol. 63, 163.

5. Segal, D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989, Chap. 4.
6. Cairns, J. A.; Segal, D. L.; Woodhead, J. L. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1984, Vol.32, 135.
7. Ramsay, J. D. F. In *Chromatography of Synthetic and Biological Polymers*, Vol. 1; Epton, R. ed.; Ellis Horwood: Chichester, UK, pp. 339–343.
8. Meakin, P. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1988, Vol. 39, 237.
9. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. J. *Non-Cryst. Solids.* 1985, Vol. 70, 301.
10. Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979.
11. Baes, C. F.; Messmer, R. E. *The Hydrolysis of Cations*; Wiley: New York, 1976.
12. Bradley, D. C.; Mehrotra, R. C.; Gaur, D. P. *Metal Alkoxides*; Academic Press: London, 1978.
13. Okamura, H.; Bowen, H. K. *Ceramics International.* 1986, Vol. 12, 161.
14. Mah, T.-I.; Hermes, E. E.; Masdiyani, K. S. In *Chemical Processing of Ceramics*; Lee, B. I., Pope, E. J. A. eds.; Marcel Dekker: New York, 1994, Chap. 4.
15. Yoldas, B. E. *J. Mater. Sci.* 1979, Vol. 14, 1843.
16. Cogan, H. D.; Setterstrom, C. A. *Chem. and Eng. News.* 1946, Vol. 24, 2499.
17. Mandelbrot, B. B. *The Fractal Geometry of Nature*; W. H. Freeman: New York, 1983.
18. Feder, J. *Fractals*; Plenum Press: New York, 1988.
19. Schaefer, D. W. *MRS Bulletin.* 1988, Vol. 8, 22.
20. Martin, J. E. In *Proceedings of Atomic and Molecular Processing of Electronic and Ceramic Materials: Preparation, Characterization, Properties*; Aksay, I. A., McVay, G. L., Stoeber, T. G., Wager, J. F. eds.; Materials Research Society: Pittsburg, PA, 1987, pp. 79–89.
21. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, Vol. 63, 3083; *J. Phys. Chem.* 1942, Vol. 46, 132.
22. Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* 1943, Vol. 11, 45.
23. Zarzycki, J. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1986, pp. 21–36.
24. Meakin, P. In *On Growth and Form*; Stanley, H. E., Ostrowsky, N. eds.; Martinus-Nijhoff: Boston, 1986, pp. 11–135.
25. Witten, T. M.; Sander, L. M. *Phys. Rev. Lett.* 1981, Vol. 47, 1400.
26. Keefer, K. D. In *Better Ceramics Through Chemistry II*; Brinker, C. J., Clarke, D. E., Ulrich, D. R. eds.; Materials Research Society: Pittsburg, PA, 1986, pp. 295–304.
27. Meakin, P. *Phys. Rev. Lett.* 1983, Vol. 51, 1119.
28. Sakkam, S.; Kamiya, Y. *J. Non-Cryst. Solids.* 1982, Vol. 48, 31.
29. Sakka, S. In *Better Ceramics Through Chemistry*; Brinker, C. J., Clarke, D. E., Ulrich, D. R. eds.; Materials Research Society: Pittsburg, PA, 1984, pp. 91–99.
30. Sakka, S.; Kamiya, K.; Makita, K.; Yamamoto, Y. *J. Non-Cryst. Solids.* 1984, Vol. 63, 223.
31. Huggins, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* 1942, Vol. 64, 2716.
32. Tsuchida, H. *Science of Polymers*; Baikukan Publishing: Tokyo, 1975.
33. Zallen, R. *The Physics of Amorphous Solids*; Wiley: New York, 1983.
34. Stauffer, D.; Coniglio, A.; Adam, M. *Advances in Polymer Science.* 1982, Vol. 44, 103.
35. Partlow, D. P.; Yoldas, B. E. *J. Non-Cryst. Solids.* 1981, Vol. 46, 153.
36. Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* 1989, Vol. 109, 171; *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, V. 73, 3.
37. Dwivedi, R. K. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, Vol. 5, 373.
38. Scherer, G. W. In *Drying '92*; Mujumdar, A. S. ed.; Elsevier: New York, 1992, pp. 92–113.
39. Zarzycki, J.; Prassas, M.; Phalippou, J. *J. Mater. Sci.* 1982, Vol. 17, 3371.
40. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* 1985, Vol. 70, 301.
41. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Roth, E. P. *J. Non-Cryst. Solids.* 1984, Vol. 70, 345.
42. Scherer, G. W.; Brinker, C. J.; Roth, E. P. *J. Non-Cryst. Solids.* 1985, Vol. 72, 369.

43. Brinker, C. J.; Roth, E. P.; Tallant, D. R.; Scherer, G. W. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1986, Chap.3.
44. James, P. F. J. *Non-Cryst. Solids*. 1988, Vol. 100, 93.
45. Yoldas, B. E. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1975, Vol. 54, 286, 289; *J. Mater. Sci.* 1975, Vol. 10, 1856; *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 1973, Vol. 23, 803.
46. Komarneni, S.; Suwa, Y.; Roy, R. J. *Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, C-155.
47. Ishmail, M. G. M. U.; Nakai, Z.; Minegishi, K.; Somiya, S. *Int. J. High Technol. Ceram.* 1986, Vol. 3, 123.
48. Riman, R. E. Ph.D. Thesis, Massachusetts Institute of Technology; Cambridge: MA, 1987.
49. Jones, K.; Davies, T. J.; Emblem, H. G.; Parkes, P. In *Better Ceramics Through Chemistry III*; Brinker, C. J., Clarke, D. E., Ulrich, D. R.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1988, pp. 111–116.
50. Dislich, H. *Angewandte Chemie International Edition*. 1971, Vol. 10, 363.
51. Bratton, R. J. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1969, Vol. 48, 759.
52. Thomas, I. M. U. S. Patent No. 3,791,808, February 12, 1974.
53. Yoldas, B. E. *J. Mater. Sci.* 1977, Vol. 12, 1203.
54. Brinker, C. J.; Mukherjee, S. P. *J. Mater. Sci.* 1981, Vol. 16, 1980.
55. Roy, R. J. *Am. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 52, 344.
56. Levene, L.; Thomas, I. M. U. S. Patent No. 3,640,093, February 8, 1972.
57. Phalipou, J.; Prassa, M.; Zarzycki, J. *J. Non-Cryst. Solids*. 1982, Vol. 48, 17.
58. Yamane, M.; Inoue, S.; Keiichi, N. *J. Non-Cryst. Solids*. 1982, Vol. 48, 153.
59. Livage, J.; Henry, M.; Sanchez, C. *Progress in Solid State Chemistry*. 1988, Vol. 18, 259.
60. Sanchez, C.; Livage, J.; Henry, M.; Babonneau, F. *J. Non-Cryst. Solids*. 1988, Vol. 100, 65.
61. *Sol–Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*; Klein, L. C. ed.; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, 1988.
62. Scriven, L. E. In *Better Ceramics Through Chemistry III*; C. J., Brinker, Clarke, D.E., Ulrich, D. R. eds.; Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1988, pp. 717–729.
63. Spiers, R. P.; Subbaraman, C. V.; Wilkinson, W. L. *Chem. Eng. Sci.* 1974, Vol. 29, 389.
64. Landau, L. D.; Levich, B. G. *Acta Physicochim. U.R.S.S.* 1942, Vol. 17, 42.
65. Strawbridge, I.; James, P. F. J. *Non-Cryst Solids*. 1986, Vol. 86, 381.
66. Dislich, H.; Hussmann, E. *Thin Solid Films*. 1981, Vol. 98, 129.
67. Bornside, D. E.; Macosko, C. W.; Scriven, L. E. *J. Imaging Tech.* 1987, Vol. 13, 122.
68. Meyerhofer, D. J. *Appl. Phys.* 1978, Vol. 49, 3993.
69. Sakka, S. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1985, Vol. 64, 1463.
70. Sakka, S. In *Sol–Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*; Klein, L. C. ed.; Noyes Publications: Park Ridge, NJ, 1988, pp. 140–161.
71. *Ceramic Trans. Vol. 31. Porous Materials*; Ishizaki, K., Sheppard, L., Okada, S., Hamasaki, T., Huybrechts, B. eds; The American Ceramic Society: Westerville, OH, 1993.

## 6. КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 6.1. ВВЕДЕНИЕ

В этой главе описаны традиционные методики консолидации порошковых керамических материалов. Как было показано ранее, микроструктура порошковой заготовки оказывает существенное влияние на кинетику процесса спекания и его результат. Наличие в порошковой заготовке существенной вариации плотности упаковки частиц приводит к появлению неоднородностей в структуре спеченной керамики, что ограничивает ее физико-механические свойства. Целью этапа формования порошковой заготовки является получение *однородной (гомогенной)* упаковки частиц порошка. Поскольку на величину усадки порошковой заготовки в процессе спекания оказывает влияние *плотность упаковки*, достижение максимальной плотности на этапе формования также является желательным. Концепции, основанные на геометрическом описании упаковки частиц, позволяют понять процесс формирования структуры порошковых заготовок. С практической точки зрения, такие концепции позволяют определить ключевые параметры, управление которыми дает возможность повышения однородности упаковки и повышения ее плотности.

Использование подходов коллоидной химии, описанных в Главе 4, позволяет контролировать однородность упаковки частиц в порошковой заготовке. Использование стабилизированной коллоидной суспензии сферических мелких монодисперсных частиц для получения порошковых заготовок с однородной микроструктурой не нашло широкого распространения в промышленности (при массовом производстве изделий, стоимость изготовления которых является ключевым параметром). Коллоидные методы, однако, играют важную роль в таких низкочастотных методах формования как *шликерное литье* и *литье лент*, а также в менее распространенных методах *электрофоретического осаждения* и *литья гелей*.

*Механическое прессование* сухих или полусухих порошков в пресс-формах – одна из наиболее широко используемых операций формования в керамической промышленности. В общем случае, из-за наличия трения между частицами порошка, а также между частицами порошка и стенками пресс-формы, приложенное давление передается не равномерно. Неравномерность приложенного к порошку давления при прессовании приводит к неравномерному распределению плотности в заготовке, что накладывает существенные ограничения на получаемую степень однородности упаковки частиц. Несмотря на то, что вариации плотности в заготовке могут быть существенно снижены за счет использования *изостатического прессования*, механическое прессование, в целом, обеспечивает гораздо меньший уровень контроля и меньшую возможность для управления микроструктурой прессовки по сравнению с методами литья.

*Пластические методы* формования – методы в которых смесь, состоящая из керамического порошка и добавок, пластически деформируется, проходя через сопло или фильеры. Такие методы являются удобными для массового производства. *Экструзия* широко используется в традиционной керамической технологии и в меньшей степени в области получения технической керамики. На протяжении нескольких последних лет метод *инжекционного литья* являлся объектом большого числа исследований, однако значительных успехов по промышленному внедрению этого метода достигнуто не было<sup>48</sup>.

---

<sup>48</sup> Книга была издана в начале 2000-х годов. В настоящее время метод инжекционного литья имеет широкое применение (прим.ред.)

Обобщение методов формования порошковых заготовок приведено в таблице 6.1. Использование того или иного метода в первую очередь зависит от формы и размера заготовки, а также от стоимости процесса изготовления. В последнее время большое внимание было направлено на исследование методов формования, называемых *аддитивными*<sup>49</sup>, позволяющими формировать порошковые заготовки с помощью компьютерных технологий.

*Добавки* (обычно являющиеся полимерами) играют важную роль в получении порошковой заготовки. Во многих случаях выбор добавок может иметь решающее значение для успешного процесса формования. Однако перед спеканием необходимо удалить добавки из заготовки. Для таких методов, как литье лент и инжекционное литье, в которых используются значительные количества добавок, удаление связующего может быть одним из ограничивающих этапов всего производственного процесса изготовления изделия.

Таблица 6.1

**Используемые материалы и формы получаемых порошковых заготовок при применении различных методов формования керамик**

Метод формования	Вид используемых материалов	Форма получаемой заготовки
Сухое или полусухое прессование: Прессование в пресс-форме	Порошок или сыпучие гранулы	Заготовки простой формы и малого размера
Изостатическое прессование	Порошок или хрупкие гранулы	Заготовки более сложной формы и большего размера
Литье суспензии: Шликерное литье	Суспензии с низким содержанием связующего (добавки)	Тонкие заготовки сложной формы
Литье лент	Суспензии с высоким содержанием связующего (добавки)	Тонкие пластины
Деформация пластичной массы: Экструзия	Влажная смесь порошка и связующего	Заготовки большой длины с однородным поперечным сечением
Инжекционное литье	Гранулы, состоящие из смеси порошка и сухого связующего	Заготовки сложной формы и малого размера

## 6.2. УПАКОВКА ЧАСТИЦ

Вопрос упаковки частиц в порошковых заготовках подробно рассмотрен в работах Германа [1], а также Камберленда и Кроуфорда [2]. Упаковку частиц порошка разделяют на два типа: *регулярную* (или упорядоченную) и *случайную*. Традиционные методы формования как правило приводят к получению случайной упаковки части, однако в

<sup>49</sup> Автор использует термин Solid free-form fabrication (SFF) (прим.ред.)

аналитических моделях обычно рассматривается регулярная упаковка, отчасти из-за ее сходства с упаковкой атомов в кристаллической решетке. Для характеристики упаковки частиц может быть использовано несколько параметров, однако к наиболее широко используемым относят:

1. *Плотность упаковки* (также называемую относительной долей твердых частиц), определяемую как:

$$\text{Плотность упаковки} = \frac{\text{объем, занимаемый частицами твердой фазы}}{\text{общий объем}}. \quad (6.1)$$

2. *Координационное число*, показывающее количество частиц в прессовке, находящихся в контакте с любой произвольно выбранной частицей.

Плотность упаковки является легко измеряемым параметром, позволяющим дать понимание кинетики прессования порошка.

### 6.2.1. Регулярная упаковка сферических частиц одинакового размера

Рассмотрим упаковку атомов, создающую регулярные, повторяющиеся, трехмерные кристаллические решетки, такие как простые кубические, объемно-центрированные кубические, гранецентрированные кубические и гексагональные плотноупакованные. Плотность упаковок и координационные числа этих кристаллических решеток для чистого металла приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

**Плотность упаковки и координационные числа некоторых наиболее распространенных типов кристаллических решеток чистого металла**

Тип кристаллической решетки	Плотность упаковки	Координационное число
Простая кубическая	0,524	6
Объемно-центрированная кубическая	0,680	8
Гранецентрированная кубическая	0,740	12
Гексагональная плотноупакованная	0,740	12

Для того, чтобы создать трехмерную упаковку частиц, можно сначала образовать двумерные слои путем укладки сфер, а затем наложить слои друг на друга. На рисунке 6.1 приведены изображения двух типов слоев, в которых углы пересечения между рядами имеют предельные значения равные 90° (для квадратного слоя) и 60° (для простого ромбического или треугольного слоя). Несмотря на то, что возможны и другие типы слоев, в которых значения углов лежат между приведенными выше значениями, дальнейшее рассмотрение будет относиться только к квадратному и простому ромбическому слоям. Существует три геометрически простых способа наложения слоев каждого типа друг на друга, что в сумме дает шесть возможных способов укладки. Однако, как будет показано далее, если пренебречь различием в пространственной ориентации получаемых структур, то два способа укладки квадратных слоев окажутся идентичными двум способам укладки простых ромбических слоев [2]. Таким образом, остается только четыре различных варианта регулярной упаковки (рисунок 6.2). Плотность упаковки и значения координационных чисел этих упаковок приведены в таблице 6.3.

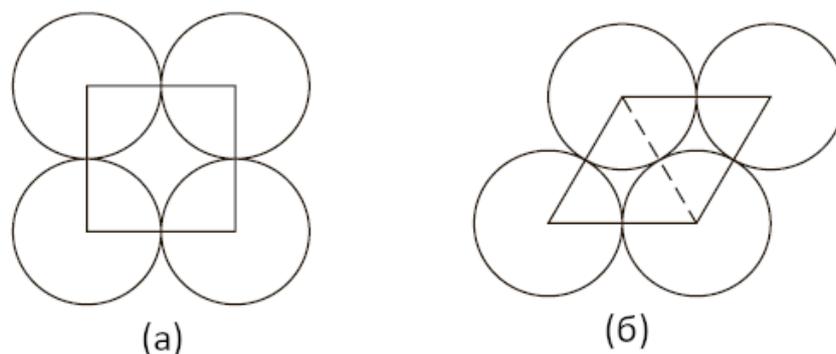


Рисунок 6.1. Типы слоев регулярной упаковки сфер одинакового размера: (а) квадратный, (б) ромбический или треугольный

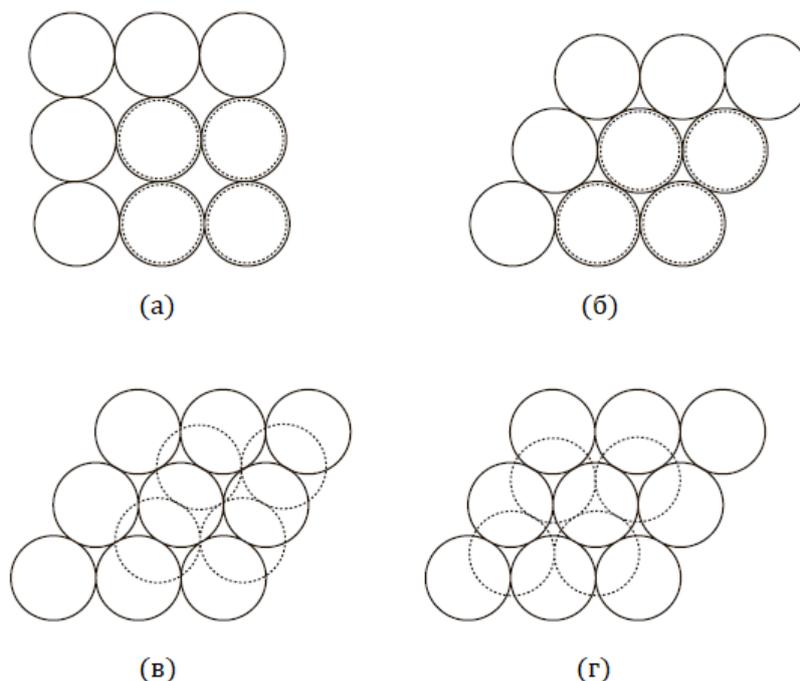


Рисунок 6.2. Четыре типа упаковок, полученных путем укладки квадратных и треугольных слоев регулярной упаковки сфер одинакового размера: (а) кубическая, (б) орторомбическая, (в) тетрагонально-сфероидальная, (г) ромбоэдрическая

Таблица 6.3

**Плотность упаковки и координационные числа  
регулярной упаковки сфер одинакового размера**

Тип кристаллической решетки	Плотность упаковки	Координационное число
Кубическая	0,524	6
Орторомбическая	0,605	8
Тетрагонально-сфероидальная	0,698	10
Ромбоэдрическая	0,740	12

Ромбоэдрическая упаковка, имеющая наивысшую плотность, является наиболее стабильной. Однако, даже на порошках, имеющих сферические частицы одинакового размера, такая плотная упаковка была достигнута только на очень небольших областях порошковой заготовки (называемых *доменами*) при использовании довольно специфических методов консолидации. Примером может служить медленное осаждение

частиц  $\text{SiO}_2$  одинакового размера из стабильной суспензии, приведенное ранее на рисунке 4.34. Домены в таких порошковых заготовках отделены друг от друга границами (нарушениями упорядоченного расположения). Структура, содержащая домены, имеет сходства с зеренной структурой поликристаллических материалов. На рисунке 6.3 наглядно продемонстрирована проблема, которая может возникнуть при спекании порошковой заготовки, содержащей домены: образование трещиноподобных пустот на их границах [3]. Используемые в большинстве случаев методы формования приводят к получению в заготовке менее упорядоченной упаковки частиц.

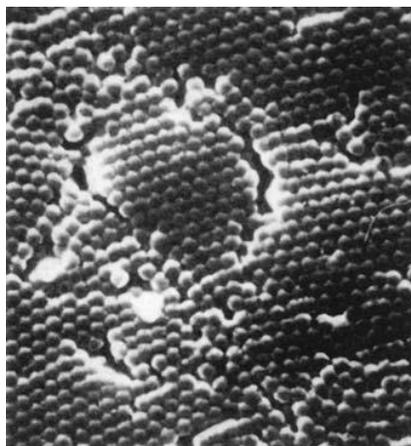


Рисунок 6.3. Частичное уплотнение упаковки полимерных сфер. На границах доменов наблюдается раскрытие трещиноподобных пустот [3]

## 6.2.2. Случайная упаковка частиц

Выделяют два крайних состояния случайной упаковки. В случае, если порошок высыпается в контейнер, который затем подвергается вибрационному воздействию с целью перегруппировки частиц порошка, то получаемая упаковка частиц достигает наивысшей плотности (или минимальной пористости) и ее называют *плотной случайной упаковкой*. В случае, если порошок высыпают в контейнер таким образом, что перегруппировка частиц оказывается невозможной, то получаемая структура называется *рыхлой случайной упаковкой*. Между этими двумя крайними состояниями может существовать бесконечное множество состояний. Плотность упаковки частиц порошка в исходном состоянии и после вибрационного воздействия обычно называется *насыпной плотностью* и *плотностью утряски*, соответственно.

### 6.2.2.1. Частицы одинакового размера

Исследование величины плотной случайной упаковки твердых сферических частиц одинакового размера проводилось путем вибрационного воздействия на контейнер, содержащий такие частицы. Было показано, что верхний предел плотности упаковки стабильно колеблется в интервале от 0,635 до 0,640 [4]. Компьютерное моделирование этого процесса дает значение, равное 0,637 [5]. Моделирование показывает, что максимальная плотность упаковки для случайной упаковки сфер одинакового размера не зависит от их размера, что было подтверждено экспериментально. Для рыхлой случайной упаковки сфер одинакового размера моделирование, а также эксперименты дают значения плотности, лежащее в интервале от 0,57 до 0,61.

Расчеты показывают, что в случае плотной случайной упаковки сферических частиц одинакового размера, вариации плотности в упаковке становятся слабыми на расстоянии, равном трем диаметрам сферы (от центра любой произвольно заданной сферы). При спекании порошковой заготовки, имеющей вариации плотности на таком небольшом

масштабе, может быть достигнуто равномерное уплотнение. Следовательно, с точки зрения производства керамических изделий, задача получения регулярной упаковки частиц (достижимой в настоящее время только на очень малых доменах) может быть избыточной.

Порошки, используемые в промышленном производстве керамик, довольно редко имеют сферическую форму. Поверхность частиц порошка также редко бывает гладкой. Частицы, имеющие шероховатую поверхность или сложную форму подвержены агломерации из-за повышенного трения, в результате чего плотность упаковки таких частиц уменьшается по мере того, как их форма все более отличается от сферической. На рисунке 6.4 показана плотность упаковки частиц различной неправильной формы. В случае, когда требуется высокая плотность упаковки предпочтительно использование сферических частиц. Однако использование частиц несферической формы не всегда приводит к снижению плотности упаковки. Наибольшая плотность упаковки и более однородные структуры достигаются при использовании частиц сферической формы и частиц, имеющих простые равноосные формы (например, форму куба). Частицы вытянутой формы могут быть упакованы до высокой плотности в случае их упорядочивания, но при случайной упаковке таких частиц плотность может быть довольно низкой. Сравнение значений плотностей случайной упаковки частиц различной формы приведено в таблице 6.4.

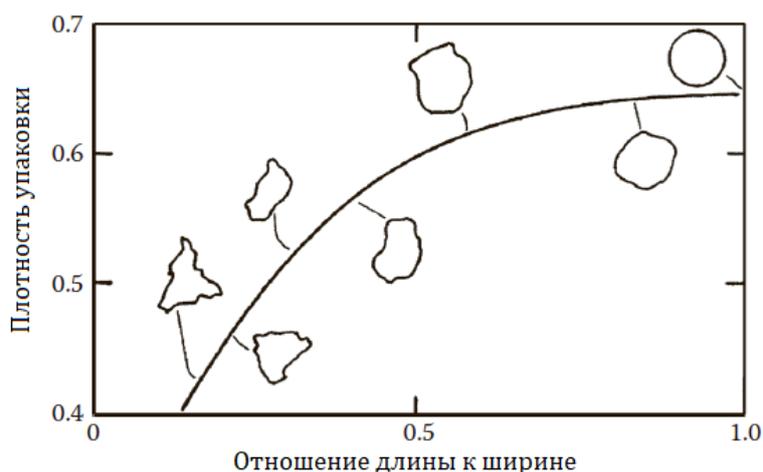


Рисунок 6.4. Зависимость плотности случайной упаковки сферических частиц одинакового размера от отношения длины частицы к ее ширине [1]

Таблица 6.4

Плотность случайной упаковки частиц различной формы [1].

Форма частицы	Соотношение сторон частицы	Плотность упаковки
Сфера	1	0,64
Куб	1	0,75
Треугольник	2:5:10	0,51
Пластина	1:4:4	0,67
Пластина	1:8:8	0,59
Цилиндр	5	0,52
Цилиндр	15	0,28
Цилиндр	60	0,09
Диск	0,5	0,63
Тетраэдр	1	0,5

### 6.2.2.2. Порошковые смеси, состоящие из сферических частиц двух размеров (бимодальные смеси)

Плотность случайной упаковки может быть увеличена за счет заполнения межзельных пространств сферами меньшего размера (рисунок 6.5а). Для такого типа случайной упаковки плотность является функцией: (1) отношения диаметров сфер и (2) доли больших (или малых) сфер в смеси.

Рассмотрим изменение плотности случайной упаковки в зависимости от размера добавляемых частиц и их объемной доли. По мере добавления мелких сфер к упаковке больших (крупных) сфер плотность упаковки смеси будет увеличиваться по линии CR, отмеченной на рисунке 6.6. В определенный момент межзельные пространства между большими сферами окажутся полностью заполненными сферами малого размера, лежащими в плотной случайной упаковке. Дальнейшее добавление мелких сфер будет приводить только к расширению межзельных пространств, то есть к снижению плотности упаковки. Поскольку верхний предел плотности случайной упаковки равен 0,637, то объемная доля межзельных пространств в исходной упаковке больших сфер составляет  $1 - 0,637 = 0,363$ . При максимальной плотности упаковки бинарной смеси межзельные пространства заполнены большим количеством мелких сфер в плотной случайной упаковке. Таким образом, максимальная плотность упаковки составляет  $0,637 + 0,363 \times 0,637 = 0,868$ . Относительный объем, занимаемый сферами большого и малого размера равны 0,637 и  $0,868 - 0,637 = 0,231$ , соответственно. Тогда доля (по массе или объему) больших сфер в бинарной смеси составляет  $0,637 / 0,868 = 0,733$ .

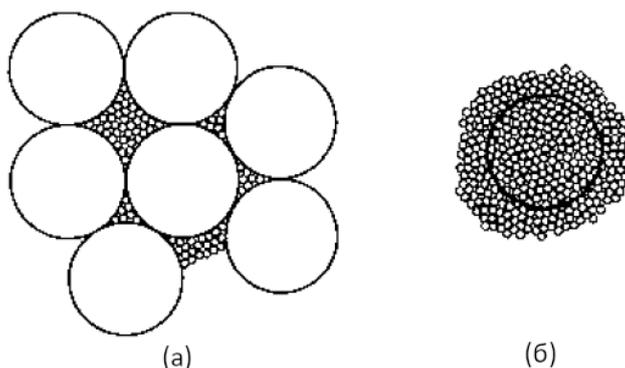


Рисунок 6.5. Повышение плотности упаковки, достигаемое путем: (а) заполнения межзельных пространств упаковки крупных сфер сферами меньшего размера, (б) замещения крупной сферой сфер малого размера и межзельных пространств между ними

Увеличения плотности случайной упаковки частиц можно добиться, используя альтернативный подход, например путем замещения сфер малого размера и межзельных пространств между ними сферой большего размера (рисунок 6.5б). В этом случае плотность упаковки смеси будет увеличиваться по линии FR, отмеченной на рисунке 6.6. Пересечение двух кривых CR и FR в точке R соответствует максимальной плотности упаковки. На рисунке 6.6 также приведены экспериментальные данные Макгири [6] для бинарных смесей стальных сферических частиц с различным отношением размеров (в работе Макгири плотность случайной упаковки частиц одинакового размера была выбрана равной 0,625). По мере увеличения отношения диаметра большой сферы к малой, экспериментальные кривые приближаются к теоретической кривой. Это более четко продемонстрировано на рисунке 6.7, на котором показаны данные Макгири для плотной случайной упаковки бинарных смесей сфер. Плотность упаковки растет с увеличением отношения диаметров сфер и достигает максимального значения при величине, равной ~ 15. Дальнейшее увеличение отношения диаметров сфер не приводит к существенному повышению плотности упаковки. Изменение поведения кривой плотности наблюдается при отношении размеров, равном ~ 7, что соответствует размеру маленькой частицы, просто заполняющей треугольную пору между большими частицами.

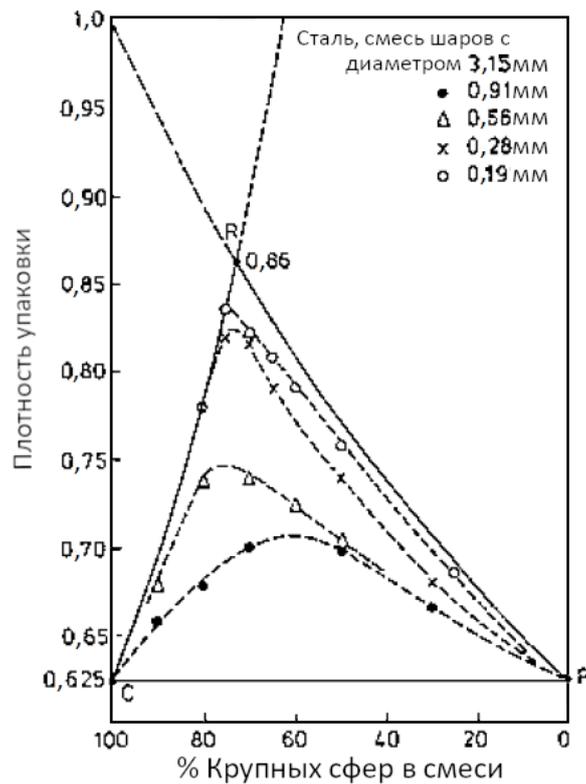


Рисунок 6.6. Зависимость плотности случайной упаковки бинарной системы от размера добавляемых частиц и их объемной доли. Кривая CRF представляет собой теоретическую зависимость для случая, когда отношение диаметров большой и малой сферы стримится к бесконечности. Приведенные экспериментальные данные для стальных частиц описаны в работе [6]

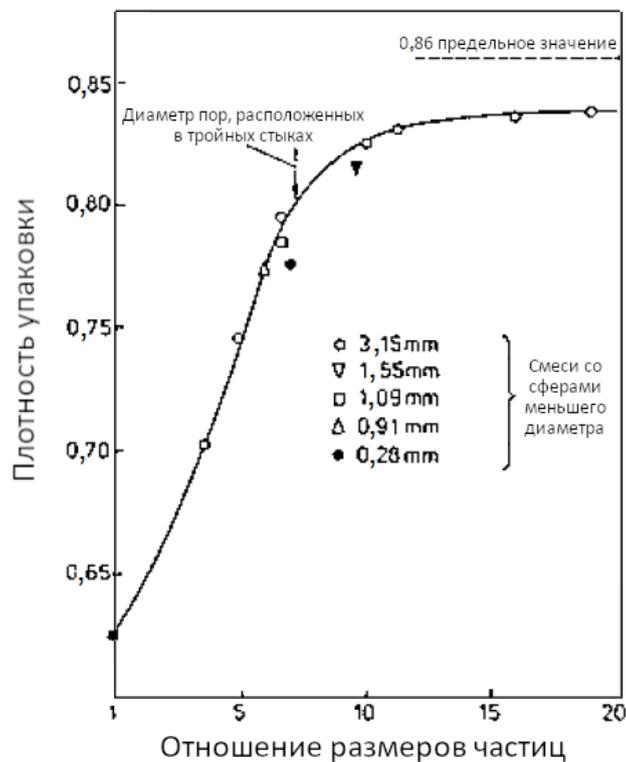


Рисунок 6.7. Данные Макгири [6], показывающие влияние отношения размеров частиц в бимодальных смесях на максимальную плотность их упаковки

Упаковку бимодальных смесей сферических частиц также часто описывают величиной кажущегося удельного объема (т.е. общего объема твердой фазы и пустот), занимаемого единицей объема твердой фазы [7]. Кажущийся удельный объем определяется как:

$$V_a = \frac{1}{1 - P}, \quad (6.2)$$

где  $P$  – удельный объем пустот (пор).

На рисунке 6.8, приведена зависимость кажущегося удельного объема от отношения диаметров сфер в бимодальной смеси. Линия CRF представляет собой теоретическую зависимость для случая, когда диаметр больших сфер существенно превышает размер маленьких сфер.

Вместо заполнения межузельных пространств между крупными сферами большим количеством маленьких сфер, возможен другой подход – размещение в каждом межузелье одной сферы с максимально возможным диаметром, вписанным в межузелье. Для плотной случайной упаковки бимодальной смеси компьютерное моделирование дает значение плотности равное 0,763 [5]. Это значение меньше максимальной плотности упаковки (0,868), достигаемой при заполнении пустот мелкими сферами, однако оно может отражать более точное значение верхнего предела плотности упаковки для реальных порошковых смесей.

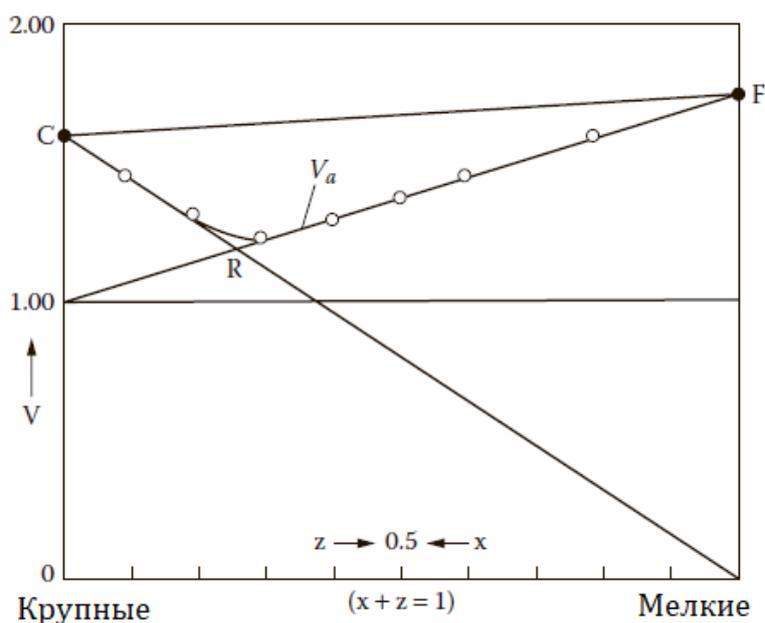


Рисунок 6.8. Зависимость кажущегося удельного объема от отношения диаметров сфер в бимодальной смеси. Прямые линии, образующие треугольник CRF представляют собой теоретические зависимости, для случая когда отношение диаметров больших и малых сфер стремится к бесконечности. Экспериментальные данные приведены для случая, когда отношение диаметров равно 50 [7]

### 6.2.2.3. Порошковые смеси, состоящие из несферических частиц двух размеров

Смешивание несферических частиц разного размера также приводит к увеличению плотности упаковки, однако значение плотности таких смесей ниже по сравнению с смесями, состоящими из сферических частиц. Чем более шероховатой является поверхность частицы, сложнее ее форма и больше величина отношения ее сторон, тем плотность упаковки будет ниже. Как и в случае сферических частиц, плотность упаковки смеси несферических частиц

увеличивается с возрастанием отношения размеров частиц и зависит от гранулометрического состава смеси (то есть от доли крупных и мелких частиц). Состав, обеспечивающий максимальную плотность упаковки, чувствителен к форме частиц.

Результаты экспериментального исследования упаковки модельных смесей, состоящих из цилиндрических стержней и сферических частиц, приведены в работе Милевского [8]. Эти результаты дают представление о ключевых факторах, контролирующих упаковку коротких монокристаллических волокон<sup>50</sup> или нитевидных кристаллов<sup>51</sup> (например, SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) и порошков (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), что является актуальным вопросом при производстве керамических композиционных материалов. Однородность упаковки и достаточно высокая плотность являются основными требованиями к порошковой заготовке, поэтому при производстве композиционных материалов необходимо обеспечение высокой однородности распределения нитевидных кристаллов и минимизация размеров крупных пустот.

Как показано на рисунке 6.9, плотность упаковки коротких волокон имеет довольно низкое значение, причем она уменьшается с увеличением отношения длины волокна к его диаметру. Нитевидные кристаллы с высоким значением отношения длины к диаметру (> 50–100) также имеют тенденцию спутываться между собой и образовывать рыхлые комья. Это приводит к плохому распределению нитевидных кристаллов в композите и появлению расположенных вдоль них больших пустот. Следовательно, нитевидные кристаллы с высоким отношением длины к диаметру не должны использоваться при производстве керамических композиционных материалов.

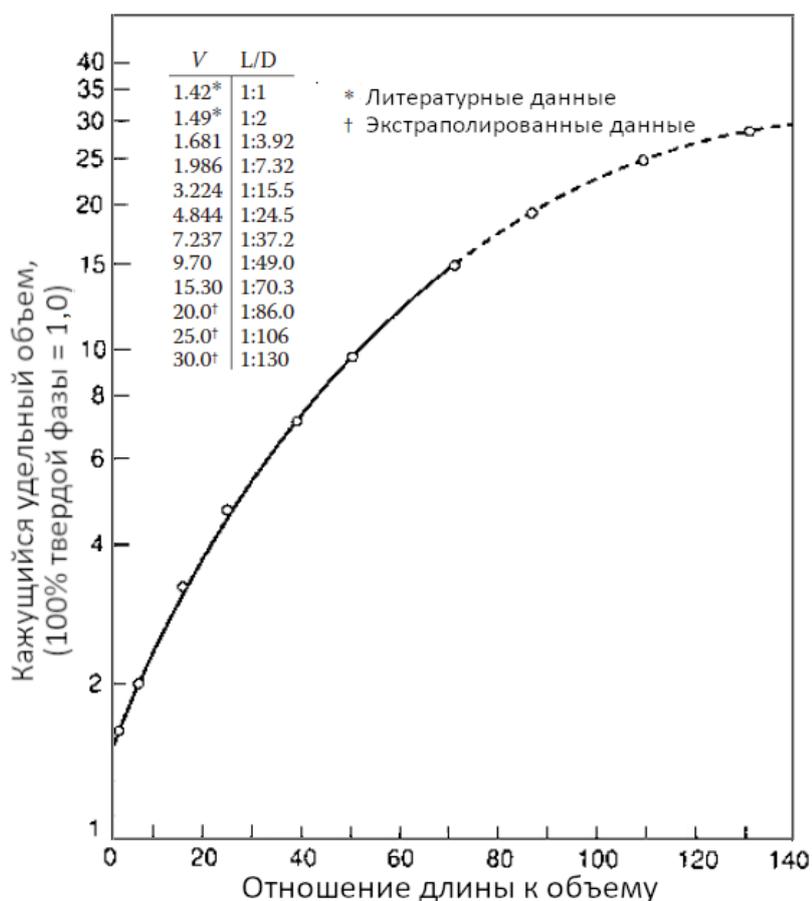


Рисунок 6.9. Зависимость кажущегося удельного объема от величины отношения длины волокна к его диаметру [8]

<sup>50</sup> В иностранной литературе используется термин fibers (прим.ред.)

<sup>51</sup> В иностранной литературе используется термин whiskers (прим.ред.)

Результаты работы Милевского по исследованию упаковок модельных смесей, состоящих из цилиндрических стержней и сферических частиц приведены в таблице 6.5. Параметр  $R$  представляет собой отношение диаметра сферической частицы к диаметру стержня. Эффективной упаковке такой смеси способствует низкая объемная доля нитевидных кристаллов, имеющих низкое значение отношения длины к диаметру и низкое значение диаметра по сравнению с диаметром сферической частицы.

Теоретические расчеты и экспериментальные исследования показывают, что армирование керамики нитевидными кристаллами с отношением длины к диаметру более  $\sim 15-20$  дает лишь незначительное улучшение механических свойств. Нитевидные кристаллы с отношением длины к диаметру менее  $\sim 20-30$  имеют довольно хорошую текучесть и показывают поведение, близкое к поведению порошков. Следовательно, для производства керамических композиционных материалов подходящим отношением длины нитевидных кристаллов к их диаметру является значение  $\sim 15-20$ . Однако большинство коммерчески доступных нитевидных кристаллов содержит большую объемную долю кристаллов с отношением длины к диаметру, превышающим приведенное выше значение. Обычно для снижения этого значения используются размол в шаровой мельнице. Для более точного контроля отношения длины нитевидных кристаллов к их диаметру, измельченные на шаровой мельнице кристаллы могут быть разделены (фракционированы) с целью получения фракций, обладающих желаемым диапазоном размеров. Хорошее перемешивание нитевидных кристаллов и порошка основного компонента (матрицы) достигается путем измельчения в шаровой мельнице в течение нескольких часов или с помощью методов коллоидного диспергирования.

Таблица 6.5

**Экспериментальные данные значений плотности упаковки системы, состоящей из сферических частиц и волокон [8]**

Отношение длины волокна к его диаметру	Процентное содержание волокон	Параметр $R$									
		0	0,11	0,45	0,94	1,95	3,71	6,96	14,30	17,40	$\infty$
3,91	25	68,5	68,5	65,4	61,7	61,0	64,5	70,0	74,6	76,4	82,0
	50	76,4	74,6	67,2	61,7	60,2	64,1	67,5	72,5	74,5	75,7
	75	78,2	69,5	64,5	61,0	59,5	62,5	64,4	66,7	67,2	67,1
7,31	25	68,5	68,5	64,5	61,0	58,5	59,9	64,5	73,5	74,6	80,6
	50	76,4	71,4	67,5	58,8	55,5	56,6	58,8	65,4	67,1	67,1
	75	66,3	61,7	60,0	55,0	52,8	53,5	54,6	57,2	58,2	57,4
15,52	25	68,5	66,7	63,7	59,9	54,6	50,3	50,5	54,1	57,5	65,0
	50	61,7	55,6	51,8	50,7	45,5	42,0	42,4	44,3	44,3	48,1
	75	41,0	40,4	37,9	38,2	37,3	35,7	35,5	36,0	36,8	38,2
24,50	25	68,5	66,5 <sup>a</sup>	61,5 <sup>a</sup>	55,5 <sup>a</sup>	47,5	45,5	40,2	42,7	44,7	50,5
	50	40,0	39,0 <sup>a</sup>	38,0 <sup>a</sup>	36,0 <sup>a</sup>	34,0 <sup>a</sup>	32,7	30,3	31,8	31,8	33,5
	75	26,4	26,3 <sup>a</sup>	26,2 <sup>a</sup>	25,8 <sup>a</sup>	25,5 <sup>a</sup>	25,2	24,3	25,0	25,6	26,2
37,10	25	50,0	48,0 <sup>a</sup>	45,0 <sup>a</sup>	42,0 <sup>a</sup>	39,4	37,7	33,8	33,1	39,2	41,3
	50	25,7	-	-	-	-	-	22,6	22,6	22,6	25,6
	75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Оценочные значения (данные, полученные экстраполяцией).

#### **6.2.2.4. Порошковые смеси, состоящие из сферических частиц трех (тримодальные) и более (многомодальные) размеров**

Плотность упаковки сфер может быть увеличена за счет перехода от бимодальных смесей к тримодальным, тетрамодалным (и так далее) смесям. Например, если каждое межузельное пространство в бимодальной смеси (с плотность упаковки равной 0,868) будет заполнено большим количеством очень мелких сфер, уложенных в плотную случайную упаковку, то максимальное значение плотность упаковки всей системы станет равно 0,952. Аналогичным образом, максимальная плотность упаковки тетрамодалной системы составит 0,983. Следуя этой схеме и используя вибрационное уплотнение, Макгири [6] экспериментально достиг значений плотности упаковки стальных сфер равных 0,90 для тримодальной смеси и 0,95 для тетрамодалной смеси.

На практике использование смесей, содержащих более трех размеров частиц, не дает выигрыша в плотности упаковки. Это связано с тем, что мелкие частицы не ложатся идеально в соответствующие им положения, обеспечивающие максимальную плотность упаковки. Дополнительные сложности при практическом использовании такого подхода также могут быть связаны с необходимостью использования в смеси большого количества частиц разных размеров. Как было показано ранее для достижения максимальной плотности упаковки бимодальной смеси отношение размеров частиц должно быть равно как минимум 7. Если предположить, что мелкие частицы в тримодальной смеси имеют размер 1 мкм, то для достижения высокой плотности упаковки размер средних и крупных частиц должен быть равен 7 мкм и 49 мкм, соответственно. Однако, возможности производства некоторых порошков керамических материалов с таким широким диапазоном размеров частиц ограничены.

Несмотря на то, что вопрос однородности упаковки части в порошковой заготовке, полученной из тримодальных или тетрамодалных порошковых систем, стоит менее остро, чем для заготовок, полученных из порошков с широким гранулометрическим составом, он все же требует серьезного рассмотрения. Для успешной реализации описанного выше подхода по повышению плотности упаковки должны быть выполнены два условия. Во-первых, необходимо добиться равномерного перемешивания фракций порошка механическими или с использованием коллоидных методов. Во-вторых, смесь необходимо уплотнить для получения однородной упаковки. В этом случае целью является получение порошковой заготовки с равномерным распределением мелких пор и отсутствием крупных пустот.

#### **6.2.2.5. Смесей, состоящие из порошков с широким распределением частиц по размерам**

Большинство порошков, используемых при производстве керамических изделий, имеют широкое распределение частиц по размерам. Как было показано ранее для смесей, состоящих из порошков с дискретным размером частиц, в случае если частицы существенно различаются по размерам, то плотность упаковки смеси будет увеличиваться с увеличением количества ее компонент. Экстраполируя эту идею на смеси, состоящие из порошков с широким распределением частиц, можно заключить, что широкое распределение частиц по размерам дает более высокую плотность упаковки, чем узкое распределение.

Оптимизации гранулометрического состава порошков, обеспечивающего оптимальную плотность упаковки, уделяется большое внимание. На рисунке 6.10 приведен пример такой оптимизации – результат упаковки порошков с логнормальным распределением частиц по размерам [9, 10]. Плотность упаковки увеличивается по мере увеличения значения стандартного отклонения  $S$  (т.е. по мере увеличения разброса в распределении размеров) и достигает довольно высоких значений при широком

распределении частиц по размерам. Данные, приведенные на рисунке 6.10 могут быть аппроксимированы уравнением вида:

$$\text{Плотность упаковки} = a - \frac{b}{S}, \quad (6.3)$$

где  $a$  и  $b$  – константы порошка.

Для бус из хрустала (сферичность  $\psi = 1$ ), величина  $a = 0,96$ , что соответствует значению, предсказанному Бирвагеном и Сондерсом [11]. Также существует эффект формы частиц (проиллюстрированный на рисунке 6.10 данными, полученными для частиц песка), показывающий, что плотность упаковки уменьшается при использовании частиц, имеющих неправильную форму.

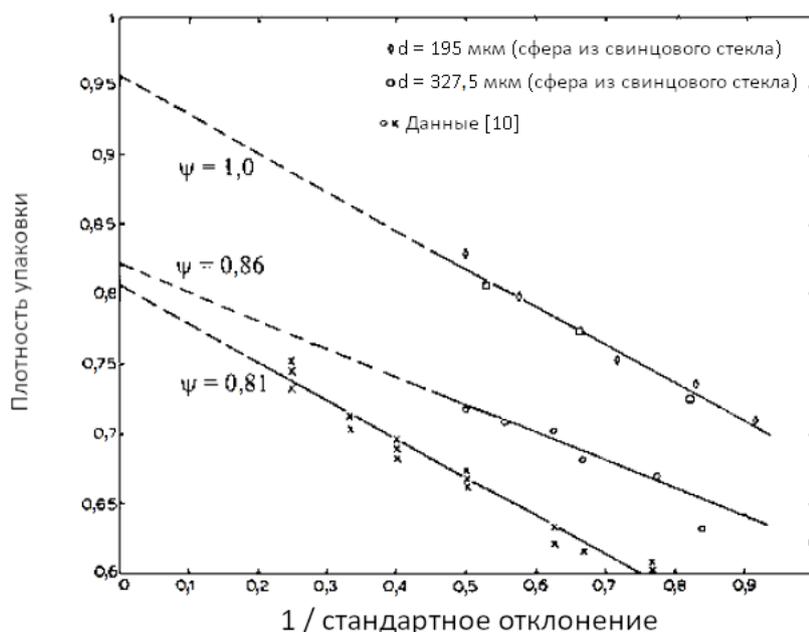


Рисунок 6.10. Зависимость плотности упаковки от величины, обратной стандартному отклонению для частиц с логнормальным распределением по размеру. Параметр  $\psi$  является мерой сферичности частиц и равен величине, обратной коэффициенту формы [9]

Фурнас [12] рассмотрел использование дискретных фракций (полученных путем просеивания), различающихся по размеру на постоянную величину, равную 1,414. Он предсказал получение оптимальной плотности упаковки в том случае, если каждая фракция будет содержать в 1,10 раз больше частиц порошка предыдущей фракции меньшего размера. Несмотря на то, что работа Фурнаса основана на использовании дискретных фракций, она позволяет получить первичную оценку характера кривой распределения частиц по размерам, обеспечивающей получение оптимальной упаковки. Примерно в то же время Андреасен [13] разработал подход к описанию упаковки частиц, основанный на использовании непрерывного распределения частиц по размерам. При таком подходе оптимальная упаковка достигается в том случае, если распределение частиц по размерам описывается степенным уравнением, известным как *уравнение Андреасена*:

$$W = \left( \frac{D}{D_L} \right)^n, \quad (6.4)$$

где  $W$  – совокупная массовая доля частиц, имеющих размер менее  $D$ ,  $D_L$  – наибольший размер частиц в распределении,  $n$  – эмпирическая константа, используемая для

приведения в соответствие результат с наблюдаемым в эксперименте распределением частиц по размерам.

На основе экспериментальных исследований большого количества распределений частиц по размерам Андреасен пришел к выводу, что самая высокая плотность упаковки достигается при значении  $n$  лежащем в интервале от  $1/3$  до  $1/2$ .

Уравнение Андреасена предполагает, что ниже значения  $D_L$  система содержит частицы любого размера, включая бесконечно малые. Динджер и Фанк [14] модифицировали уравнение (6.4) для более реалистичного случая – распределения с минимальным размером частиц, равным  $D_S$ :

$$W = \left( \frac{D^n - D_S^n}{D_L^n - D_S^n} \right). \quad (6.5)$$

Повышения плотности упаковки частиц также можно добиться за счет смешения нескольких порошков, имеющих непрерывное распределение частиц по размеру. В общем случае, средний размер частиц двух таких порошков должен сильно отличаться, а распределение частиц по размерам порошка с меньшим средним размером должно быть шире, чем у порошка с большим средним размером частиц. Смешивание порошков с широким распределением частиц по размерам (плотность упаковки которых и так достаточно высока) и других порошков (имеющими некоторое распределение частиц по размерам) дает лишь небольшой прирост плотности упаковки.

С точки зрения возможности достижения высокой плотности упаковки кажется, что для получения порошковой заготовки лучше использовать порошки, имеющие широкое распределение частиц по размерам. Однако сама по себе плотность упаковки не является параметром, позволяющим прогнозировать кинетику уплотнения и эволюцию микроструктуры во время спекания. Более важным параметром для технических керамик является *однородность упаковки* или, что эквивалентно, масштаб, на котором наблюдается вариация плотности в порошковой заготовке. Компьютерное моделирование [15] показало, что с увеличением ширины распределения частиц по размерам этот масштаб также увеличивается (рисунок 6.11). Как будет показано далее, именно увеличение этого масштаба приводит к появлению множества проблем на стадии спекания порошковых заготовок.

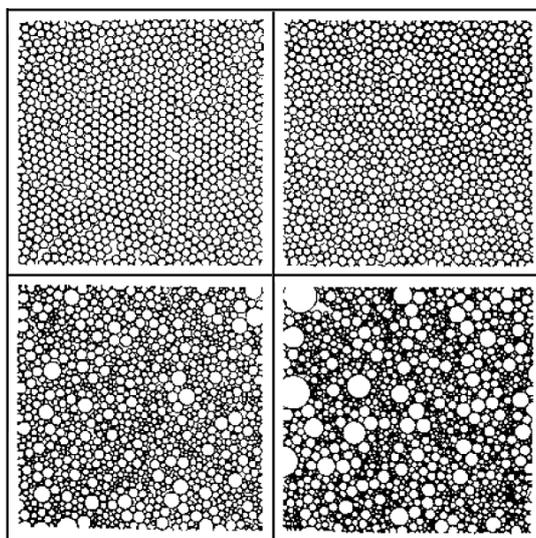


Рисунок 6.11. Типичные упаковки ансамбля кругов, имеющих различные размеры [15]

Коммерчески доступные порошки, имеющие широкое распределением частиц по размерам, могут быть классифицированы различными способами для получения фракций с желаемым диапазоном размеров частиц. Один из таких способов заключается в использовании коллоидных методов, описанных в Главе 4, основная идея которого заключается в диспергировании порошка в жидкой среде с последующим удалением твердых агломератов и крупных частиц путем их осаждения [16]. Полученная дисперсная система затем может быть отфильтрована и разделена на фракции различного размера. Хотя во многих случаях этот подход может оказаться экономически не выгодным при промышленном использовании, он позволяет добиться значительного улучшения однородности упаковки частиц порошка (рисунок 6.12). Неклассифицированный порошок содержит большие агломераты, образующие области с очень неоднородной упаковкой, в то время как классифицированный порошок показывает довольно однородную упаковку с высокой плотностью.

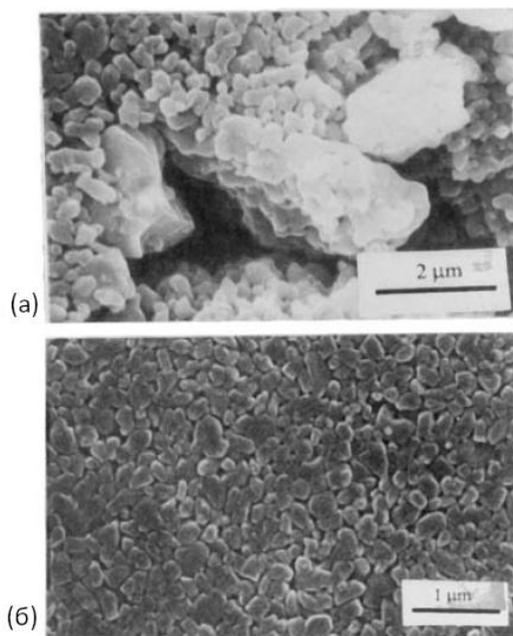


Рисунок 6.12. Сканирующая электронная микроскопия  
(а) неклассифицированного порошка оксида алюминия  
и (б) порошка после классификации путем седиментации в воде [16]

### 6.3. ДОБАВКИ И ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК

Использование определенных добавок (иногда в концентрациях до долей % вес.) при формовке керамических порошков играет важную роль в управлении характеристиками смеси, достижении желаемой формы заготовки и контроля однородности ее упаковки. В таких методах, как литье лент и инжекционное литье, выбор подходящих добавок является одной из наиболее важных частей процесса формовки. Добавки могут быть *органическими* или *неорганическими*. Органические добавки (как *синтетические*, так и *натуральные*) имеют более широкое применение в области формовки изделий технической керамики, поскольку перед стадией спекания эти добавки могут быть удалены практически полностью (например, путем пиролиза). В результате этого минимизируется присутствие остатков от добавок, которые могут оказывать негативное влияние на микроструктуру конечного изделия. Органические добавки могут быть синтезированы в широком диапазоне составов, что позволяет использовать их для большого числа специализированных применений. Неорганические добавки, как правило,

302

не могут быть удалены полностью и используются в тех областях традиционной керамической промышленности, где их остатки не оказывают существенного негативного влияния на свойства конечного изделия.

Добавки выполняют различные функции и их можно разделить на четыре основные категории: (1) растворители, (2) дисперсанты (также называемые дефлокулянтами), (3) связующие и (4) пластификаторы. Некоторые методы формования могут дополнительно потребовать использования других добавок – смазочных или смачивающих (поверхностно-активные вещества). Химические принципы, лежащие в основе использования добавок и практические рекомендации по их выбору для конкретного процесса могут быть сформулированы, однако из-за большого количества коммерчески доступных веществ, неполного знания их химического строения и механизмов протекающих процессов, простого решения по выбору добавок не существует. Наиболее эффективные добавки были найдены методом проб и ошибок.

Органическим добавкам, применяемым в технологии получения керамик, посвящена работа [17], в которой описаны химические принципы их использования и области применения. Существуют обзорные статьи, посвященные использованию органических связующих при формовании керамики [18] и роли добавок в методе литья лент [19].

### 6.3.1. Растворители

При формования порошковой заготовки жидкая среда выполняет две основные функции:

1. Обеспечивает текучесть порошка.
2. Служит растворителем для вводимых добавок, тем самым обеспечивая равномерность их распределения в порошке.

Выбор растворителя в основном сводится к выбору между водой и органическим растворителем. По сравнению с водой, органические растворители обычно имеют более высокие значения давления насыщенных паров, меньшие значения скрытой теплоты парообразования, меньшую температуру кипения и меньшее поверхностное натяжение. Это в значительной степени связано с сильной связью ионов водорода в молекуле воды (см. таблицу 6.6). Некоторые распространенные органические растворители также обладают меньшей вязкостью, по сравнению с водой. На практике выбор растворителя для конкретного применения связан с необходимостью учета следующих факторов: (1) способности растворять другие добавки, (2) скорости испарения, (3) способности смачивать порошок, (4) вязкости, (5) химической активности по отношению к порошку, (6) безопасности и (7) стоимости.

Как правило, растворимость твердого вещества в жидкости повышается, если они имеют аналогичные функциональные группы (например, поливиниловый спирт и вода, содержащие ОН группы) или имеют аналогичные полярные молекулы (например, поливинилбутираль и этанол). Скорость испарения является важным фактором при промышленном использовании метода литья лент, при котором в непрерывном режиме лента отливается, высушивается, отделяется от несущей подложки и сворачивается в рулон для хранения. В методе литья лент, особенно для изготовления толстых лент, используют быстросохнущие растворители, такие как толуол и метилэтилкетон (2-бутанон). Для литья тонких лент иногда используется вода. Скорость испарения жидкости определяется ее скрытой теплотой парообразования, но иногда в качестве приблизительной оценки используют температуру кипения. Иногда для контроля растворимости и скорости испарения при литье лент используется смесь растворителей (например, трихлорэтилена и этанола).

## Физические свойства некоторых жидкостей (при 20°C)

Жидкость	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	Диэлектрическая проницаемость	Поверхностное натяжение (10 <sup>-3</sup> Н/м)	Вязкость (10 <sup>-3</sup> Па·с)	Скрытая теплота испарения (кДж/г)	Темп. кипения (°С)	Темп. вспышки (°С)
Вода	1,0	80	73	1,0	2,26	100,0	Нет
Метанол	0,789	33	23	0,6	1,10	64,6	18
Этанол	0,789	24	23	1,2	0,86	78,4	20
Изопропанол	0,785	18	22	2,4	0,58	82,3	21
Ацетон	0,781	21	25	0,3	0,55	56,0	- 17
Метилэтилкетон	0,805	18	25	0,4	0,44	80	- 1
Толуол	0,867	2,4	29	0,6	0,35	111	3
Ксилол (орто-)	0,881	2	28	0,7	0,33	140	32
Трихлорэтилен	1,456	3	25	0,4	0,24	87	Нет
n-Гексан	0,659	1,9	18	0,3	0,35	68,7	- 23
Циклогексанон	0,947	18	35	0,8	0,43	155	46
Минеральный спирт	0,752					179-210	57

Смачивание твердого тела жидкостью описывается с помощью краевого угла смачивания (см. рисунок 5.19), определяемого следующим выражением:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}, \quad (6.6)$$

где  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$ , и  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение границы раздела твердое тело-пар, твердое тело – жидкость и жидкость – пар, соответственно.

На практике желательным является хорошее смачивание (низкое значение угла  $\theta$ ) порошка жидкой средой, и, согласно формуле (6.6), оно может быть получено путем понижения величины  $\gamma_{LV}$  (при условии неизменности  $\gamma_{SL}$ ). Это достигается путем использования органических растворителей (низкое значение  $\gamma_{LV}$ ) или путем добавления к воде *поверхностно-активных веществ* (называемых также *смачивающими агентами*) с целью снижения величины ее поверхностного натяжения. Химия поверхностно-активных веществ и механизмы их действия приведены в следующем разделе. Плохое смачивание может привести к нежелательным эффектам – вспениванию во время перемешивания и увеличению вязкости суспензии. Высокое поверхностное натяжение воды затрудняет выход пузырьков воздуха на поверхность, поэтому по сравнению с использованием органических растворителей (например, толуола) суспензии на водной основе имеют большую склонность к вспениванию на стадии перемешивания. Захваченные суспензией пузырьки газа создают дефекты в порошковой заготовке. Снижение  $\gamma_{LV}$  с помощью методов, описанных выше, может решить эту проблему.

Вода имеет относительно высокую вязкость, и ее склонность к образованию водородных связей с гидроксильными группами на поверхности порошков оксидов может приводить к усилению зависимости вязкости суспензии от концентрации частиц твердой фазы. В результате, по сравнению с использованием органического растворителя, такого как толуол, при использовании воды требуется уменьшать долю твердых частиц в суспензии (с целью достижения максимально возможной для использования вязкости суспензии). Проблема использования водных суспензий в настоящее время не столь актуальна, во многом благодаря недавним достижениям в понимании и использовании дисперсантов [20], однако применение органических жидкостей позволяет получать суспензии с высоким содержанием твердых частиц и делать это с хорошей воспроизводимостью.

Поверхность частиц многих порошков (например, таких как  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{AlN}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) может подвергаться химическому воздействию воды, что приводит к изменению состава и свойств поверхности. Для этих порошков рекомендуется использование органических растворителей, поскольку подходы к снижению химического взаимодействия с водой, такие как использование тонкого защитного покрытия, в настоящее время дороги или неэффективны. Другой подход [21], предотвращающий химическое взаимодействие  $\text{AlN}$  с водной средой, заключается в контроле pH суспензии на уровне  $\sim 6$ , но о широком применении этого подхода в настоящее время неизвестно.

Вода имеет явное преимущество перед органическими растворителями, если принять во внимание безопасность, стоимость и возможность утилизации отходов. Несмотря на описанные выше недостатки воды, проблемы с удалением и токсичностью органических растворителей приводят к переходу производителей керамики к более широкому использованию водных растворителей. Двумя основными критериями безопасности растворителя являются воспламеняемость и токсичность. В качестве индикатора воспламеняемости обычно используют температуру вспышки, показывающую температуру, при которой образуется достаточное для возгорания (от существующего пламени) количество пара. Органические растворители, такие как толуол и метилэтилкетон, обычно используемые в методе литья лент имеют очень низкие значения температуры вспышки (таблица 6.6), поэтому во избежание взрыва их паров необходимо соблюдать меры предосторожности. Многие органические жидкости, используемые при формировании керамик, также являются токсичными. Вопросы воздействия этих веществ на человека и утилизации образующихся отходов вызывают серьезную озабоченность. Трихлорэтилен или смесь трихлорэтилена и этанола широко используются в методе литья лент из-за хорошей растворимости в нем многих органических добавок и отсутствия воспламеняемости. Однако трихлорэтилен и толуол (другой растворитель, широко используемый в методе литья лент) являются канцерогенами.

### 6.3.2. Дисперсанты

Дисперсанты, также называемые дефлокулянтами, используются для стабилизации суспензии и предотвращения флокуляции за счет увеличения сил отталкивания, действующих между частицами. Несмотря на то, что дисперсанты используются в очень малых концентрациях (доли весовых процентов), они играют ключевую роль в получении максимальной концентрации твердых частиц в суспензии (при некоторой возможной для использования вязкости). Основные принципы стабилизации коллоидных суспензий (т.е. электростатическая, стерическая и электростерическая стабилизация) описаны в Главе 4. В этой главе приведена информация по практическому использованию основных типов дисперсантов и механизмах их влияния на стабилизацию.

Дисперсанты охватывают широкий диапазон химических веществ [22] и для многих из них состав считается конфиденциальной информацией производителя. По химической структуре дисперсанты могут быть разделены на три основных класса:

1. Простые ионы и молекулы.
2. Полимеры с короткими цепями и функциональной головной (или концевой) группой, обычно называемые *поверхностно-активными веществами*.
3. Полимеры с низкой и средней молекулярной массой.

#### 6.3.2.1. Простые неорганические ионы и молекулы

Дисперсанты, состоящие из простых ионов и молекул, эффективны при использовании водных растворителей. Такие дисперсанты, также называемые электролитами, образуются в результате диссоциации растворенных в воде неорганических соединений, таких как соли, кислоты и основания. Примерами являются

силикат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), обычно используемый для глин, тетранатрий пирофосфат ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ), гексаметафосфат натрия ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ), карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и соляная кислота ( $\text{HCl}$ ), используемые для оксидов.

Преимущественная адсорбция одного типа ионов на поверхности частиц порошка в сочетании с образованием диффузного слоя противоионов (ионов противоположного заряда) приводит к *электростатической стабилизации* суспензии из-за появления сил отталкивания, действующих между двойными электрическими слоями (Глава 4). Изменение валентности и радиуса противоионов может приводить к изменению сил отталкивания и тем самым позволяет влиять на стабильность суспензии. Противоионы с более высокой валентностью усиливают флокуляцию (*правило Шульце-Харди*), в то время как для ионов той же валентности флокуляцию усиливают ионы меньшего размера. Для ряда одновалентных катионов флокуляция усиливается в следующем порядке:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ , а для ряда двухвалентных катионов в следующем:  $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ . Эта последовательность известна как *серия Хофмайстера*. Для обычных анионов флокуляция усиливается в следующем порядке  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ .

Силикат натрия является одним из самых эффективных дисперсантов, применяемых для глин. Как показано на рисунке 6.13, замена двухвалентных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (или ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ), наиболее часто присутствующих на поверхности частиц глины, ионами одновалентного  $\text{Na}^+$  приводит к меньшему экранированию поверхностного заряда и, следовательно, к более сильному отталкиванию частиц. Для технических керамик, свойства которых должны отвечать специфическим требованиям, использование неорганических дисперсантов может приводить к появлению остаточных ионов (например, натрия или фосфатов), которые даже в очень малых концентрациях могут провоцировать образование жидкой фазы во время спекания, усложняя тем самым задачу контроля микроструктуры керамик.

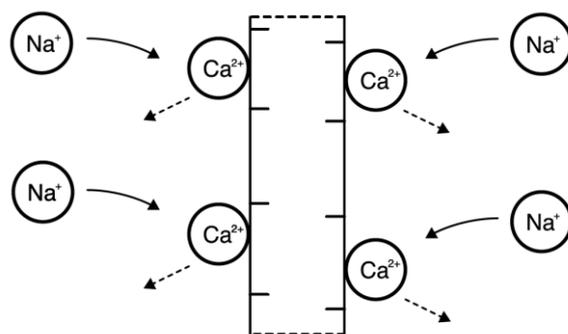


Рисунок 6.13. Схематическое изображение стабилизации частицы глины силикатом натрия

### 6.3.2.2. Полимеры с короткими цепями и функциональной головной группой (поверхностно-активные вещества)

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) состоят из короткого углеводородного хвоста (содержащего до 50–100 атомов углерода) и функциональной головной группы (неионогенной или ионогенной) (рисунок 6.14а).

Головная группа *неионогенных ПАВ* может быть полярной, но она не диссоциирует с образованием заряженных частиц, поэтому *неионогенные ПАВ* обычно эффективны в *органических* растворителях. Адсорбция ПАВ на поверхности частиц происходит либо за счет действия сил Ван-дер-Ваальса, либо за счет образования более сильной координационной связи. Как показано на рисунке 6.14б, согласно теории кислот и оснований Льюиса, атом в функциональной группе ПАВ, имеющий неподеленную пару электронов (например, N или O), может действовать как основание Льюиса и образовывать координационную связь с атомом (например, Al) на поверхности частицы, имеющим незаполненную внешнюю оболочку электронов (кислота Льюиса).

Стабилизация, вероятно, происходит за счет стерического отталкивания между органическими хвостами или мицеллами, растянутыми в органическом растворителе (рисунок 6.14в и г). Примеры некоторых широко используемых неионогенных ПАВ приведены на рисунке 6.15. Кроме того, в качестве дисперсанта для  $Al_2O_3$ ,  $BaTiO_3$  и некоторых других оксидов широко используется жир рыбы менхэден. Он состоит из смеси нескольких жирных кислот с короткими углеводородными цепями и алкильной цепи, содержащей несколько двойных связей  $C=C$  и функциональной концевой группы, являющейся карбоновой кислотой ( $COOH$ ). Для диспергирования частиц углерода в органических растворителях обычно используется полиизобутилен сукцинимид (OLOA-1200).

Ионногенные поверхностно-активные вещества называют *анионными* если функциональная головная группа диссоциирует с образованием отрицательно заряженных частиц, либо *катионными*, если образуется положительно заряженная головная группа (рисунок 6.16а). Такие ПАВ эффективны в *водных* растворителях. Обычно при диссоциации анионных поверхностно-активных веществ образуются отрицательно заряженные атомы *кислорода*. Адсорбция поверхностно-активных веществ обычно связана с действием электростатического притяжения от положительно заряженных поверхностей частиц порошка. Стабилизация суспензии происходит в основном за счет появления электростатического отталкивания между отрицательными зарядами, вызванными адсорбированными молекулами поверхностно-активного вещества (рисунок 6.16б) или мицеллами (рисунок 6.16в). Катионные поверхностно-активные вещества обычно содержат образующиеся в результате диссоциации ПАВ положительно заряженные атомы *азота*. За исключением противоположного знака зарядов на поверхностно-активном веществе и на поверхности частицы порошка, механизмы адсорбции и стабилизации суспензии аналогичны механизмам, описанным для анионных ПАВ.

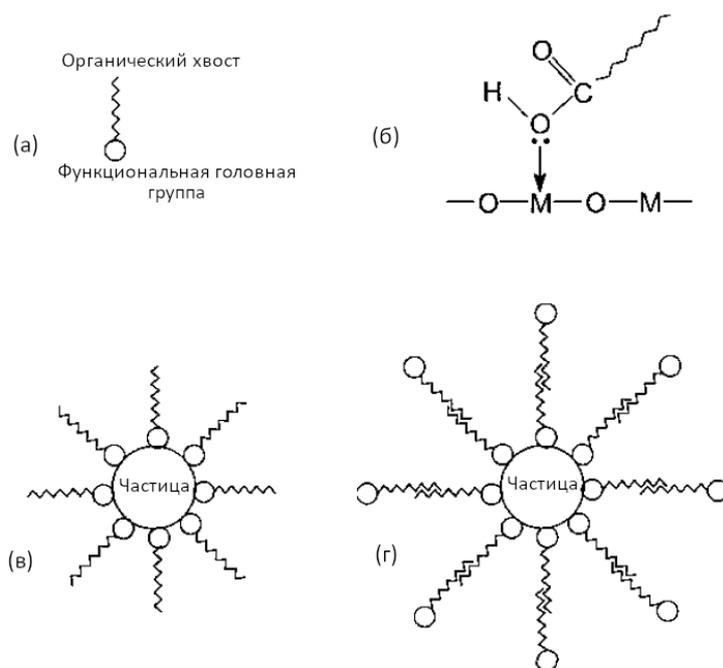


Рисунок 6.14. Схематическое изображение: молекулы ПАВ (а), адсорбции ПАВ на поверхности оксидных частиц путем образования координационной связи (б), стабилизации за счет стерического отталкивания между органическими хвостами молекул ПАВ (в), стабилизации мицеллами (г)

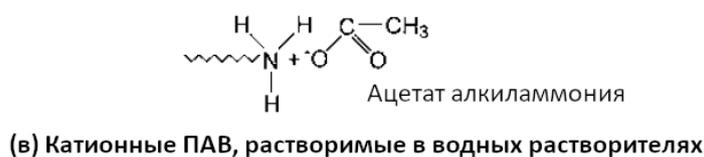
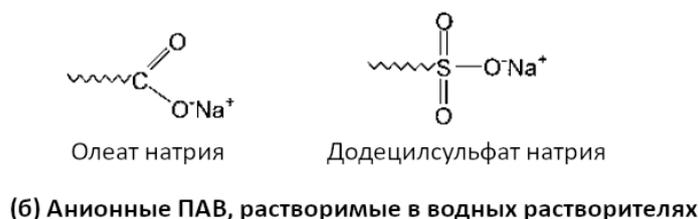
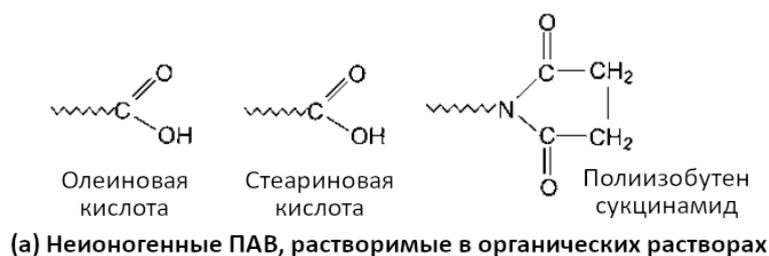


Рисунок 6.15. Функциональные головные группы некоторых ПАВ

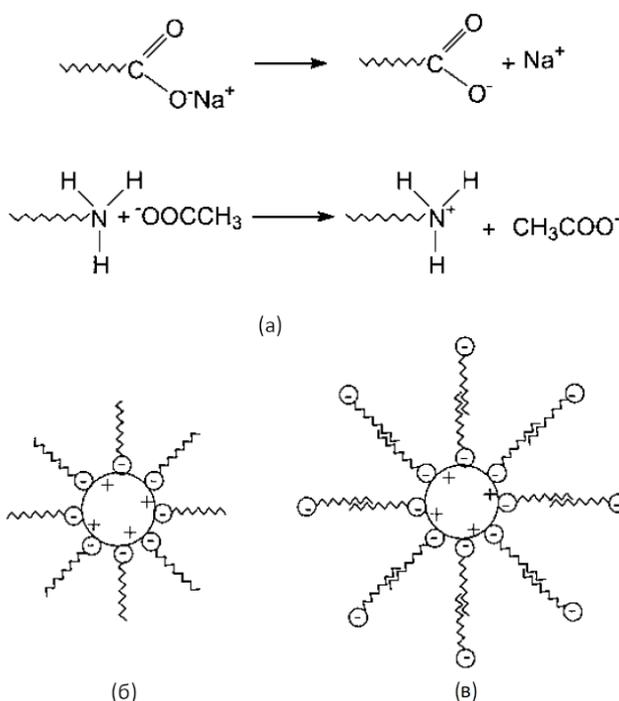


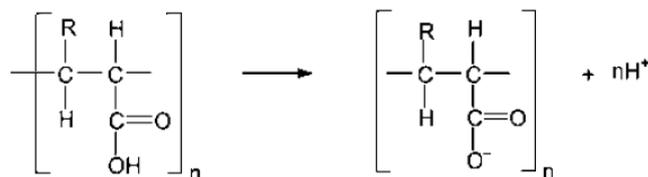
Рисунок 6.16. Диссоциация анионных и катионных ПАВ с образованием отрицательно и положительно заряженных головных групп, соответственно (а), стабилизация отрицательно заряженным ПАВ (б), стабилизация отрицательно заряженными мицеллами (в)

### 6.3.2.3. Полимеры с низкой и средней молекулярной массой

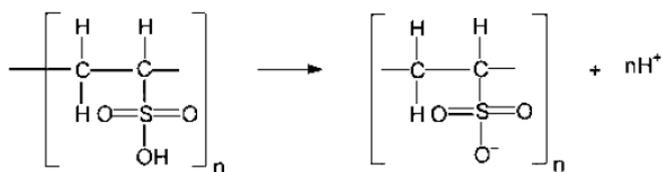
Дисперсанты с молекулярной массой, лежащей в диапазоне от нескольких сотен до нескольких тысяч а.е.м. также подразделяются на неионогенные и ионногенные.

Типичными *неионогенными* полимерными дисперсантами являются полиэтиленоксид (ПЭО) или полиэтиленгликоль (ПЭГ), поливинилпирролидон (ПВП), поливиниловый спирт (ПВС), полистирол (ПС) и блок-сополимеры ПЭО/ПС. Имея более высокую молекулярную массу, многие из этих полимеров эффективны в качестве связующих (их химический состав приведен в следующем разделе (см. рисунок 6.18)). В случае, если сегмент цепи полимера содержит ОН группы или полярные части, то дисперсанты эффективны в водных средах. В противном случае они эффективны в органических растворителях. В органических или водных растворителях адсорбция ПАВ на поверхности частиц происходит за счет действия слабых сил Ван-дер-Ваальса или за счет образования более сильной координационной связи (см. рисунок 6.14б). В водных растворах водородная связь также может вызывать очень сильную адсорбцию. Поскольку неионогенные полимерные дисперсанты не имеют заряда, они обеспечивают стабилизацию за счет стерического отталкивания.

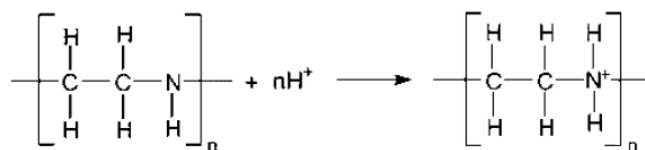
Ионогенные полимерные дисперсанты, также называемые *полиэлектролитами*, состоят из сегментов цепи, имеющих ионизированные группы, и поэтому они эффективны в водных растворителях. При диссоциации ионизированные группы в сегменте цепи могут образовывать отрицательно заряженные частицы (анионные полимеры) или положительно заряженные частицы (катионные полимеры). Некоторые наиболее распространенные анионные полимеры представлены на рисунке 6.17. Натриевые или аммониевые соли полиакриловых кислот успешно применяются с водными суспензиями некоторых порошков оксидов, и область их использования расширяется. При изготовлении технических керамик не рекомендуется использование натриевой соли полиакриловой кислоты, поскольку остаточные ионы Na даже в очень малых концентрациях могут существенно осложнить процесс контроля микроструктуры при спекании. Примером катионного полимера является полиэтиленимин, который становится положительно заряженным в кислых средах, но остается недиссоциированным слабым основанием в основных средах. Механизмы адсорбции (электростатического притяжения) и электростерической стабилизации полиэлектролита описаны в Главе 4.



(а) Полиакриловая кислота: R = H; Полиметакриловая кислота: R = CH<sub>3</sub>



(б) Поливинилсульфоновая кислота



(в) Полиэтиленимин

Рисунок 6.17. Примеры некоторых наиболее распространенных анионных и катионных полимеров, используемых в качестве дисперсантов

### 6.3.3. Связующие

Связующие<sup>52</sup> обычно представляют собой длинноцепочечные полимеры, обеспечивающие прочность порошковой заготовки за счет образования мостиков (связи) между частицами порошка. В некоторых методах формования (например, в методе инъекционного литья) связующие также придадут пластичность исходной порошковой массе, что облегчает процесс формования. В качестве связующих можно использовать большое количество органических веществ, растворимых в воде или органических жидкостях. Формулы мономеров некоторых распространенных *синтетических* связующих приведены на рисунке 6.18. К ним относятся винилы, акрилы и оксиды этилена (гликоли). Винилы имеют линейную основную цепь, в которой к любому атому углерода присоединена боковая группа органического радикала. Акриловые полимеры имеют такую же структуру основной цепи, но, в зависимости от вида исходного соединения – акриловой или метакриловой кислоты, могут иметь одну (-COOH) или две (-COOH и -CH<sub>3</sub>) боковые группы, присоединенные к атому углерода.

#### Растворимы в воде



#### Растворимы в органических растворителях

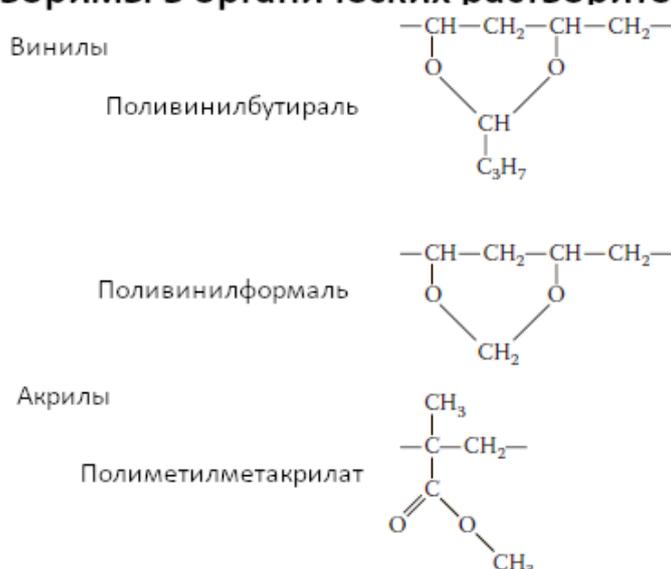


Рисунок 6.18. Формулы мономеров некоторых синтетических связующих

<sup>52</sup> В иностранной литературе используется термин binders (прим.ред.)

Производные целлюлозы представляют собой класс связующих веществ *природного происхождения*. Молекула полимера состоит из мономерного звена кольцевого типа, имеющего модифицированную структуру  $\alpha$ -глюкозы (рисунок 6.19). Модификации полимера происходят за счет изменений боковых R групп. Степень замещения (СЗ) – это количество позиций, в которых происходят замещения в мономере. Замены происходят сначала в позиции С-5, затем в позиции С-2 и, наконец, в позиции С-3. Формулы групп R в некоторых распространенных производных целлюлозы показаны на рисунке 6.20.

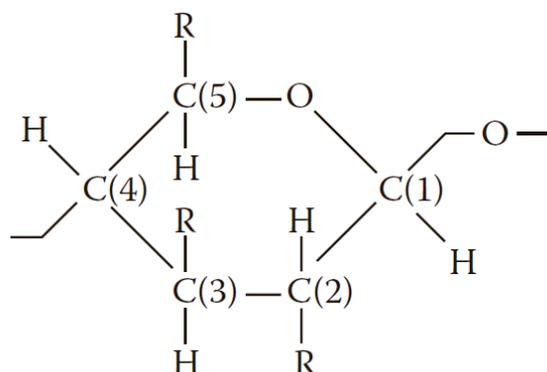


Рисунок 6.19. Структура модифицированной  $\alpha$ -глюкозы

Связующие	R группа	СЗ
<b>Растворимые в воде</b>		
Метилцеллюлоза	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	2
Гидроксипропилметилцеллюлоза	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	2
Гидроксиэтилцеллюлоза	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$ $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{OH}$	0.9–1.0
Карбоксиметилцеллюлоза	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONa}$	
Крахмалы и декстрины	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	
Альгинат натрия	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONa}$	
Альгинат аммония	$-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{ONH}_4$	

#### Растворимы в органических растворителях

Этилцеллюлоза	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
---------------	---

Рисунок 6.20. Формулы боковых групп некоторых производных целлюлозы

Выбор связующего для конкретного процесса формования включает рассмотрение следующих особенностей: (1) характеристик выгорания (выжигания) связующего, (2) молекулярной массы, (3) температуры стеклования, (4) совместимости с дисперсантом, (5) влияния, оказываемого на вязкость растворителя, (6) растворимости в растворителе, и (7) стоимости. Очевидно, что низкая стоимость является ключевым фактором промышленного производства.

Связующие, как и другие добавки, используемые для формования порошковых заготовок, должны быть удалены перед спеканием по возможности полностью. Обычно удаление добавок проводится путем пиролиза. Концентрация связующего обычно намного больше концентрации других добавок, поэтому характеристики выгорания имеют первостепенное значение при его выборе. Как будет показано далее, характеристики выгорания зависят в первую очередь от химического состава связующего и используемой при отжиге атмосферы (окислительной или неокислительной).

Как правило, прочность связующего повышается с увеличением его молекулярной массы. Для обеспечения деформации связующего во время процесса формования заготовки, температура стеклования  $T_g$  связующего (т.е. температура, при которой полимер при охлаждении переходит из эластичного состояния в стеклообразное) должна быть относительно низкой (например, близкой к комнатной температуре). Снижение  $T_g$  обеспечивает существенное снижение сопротивления движению полимерных цепей друг относительно друга. Это может быть достигнуто за счет использования полимеров с менее жесткими боковыми группами, менее полярными боковыми группами или меньшей молекулярной массой. Однако, как будет показано ниже, на практике чаще всего снижение  $T_g$  достигается за счет использования пластификатора, приводящего к снижению числа межмолекулярных связей между цепями. Если в процессе формования используется дисперсант, то связующее должно быть с ним совместимо. Главным образом, связующее не должно вытеснять дисперсант с поверхности частиц. Для оксидов это обычно означает, что молекула связующего должна быть менее полярной, чем дисперсант.

Ключевой особенностью связующего является его влияние на реологические свойства растворителя. Органические связующие увеличивают вязкость и изменяют характеристики текучести жидкости. Некоторые связующие могут приводить к образованию геля. В методах литья (например, литье лент) не должно быть быстрого повышения вязкости растворителя при увеличении концентрации связующего, поскольку это ограничивает количество порошка, которое может быть введено в суспензию для достижения некоторой приемлемой вязкости. С другой стороны, быстрое повышение вязкости при введении небольшой концентрации связующего является желательным в методах экструзии, поскольку это обеспечивает высокую прочность порошковой заготовки.

Связующие условно разделяют на классы с низкой, средней и высокой вязкостью в зависимости от того, насколько сильно они увеличивают вязкость раствора. Схема, показанная на рисунке 6.21, была предложена Онодой [18]. Классификация некоторых растворимых в воде связующих приведена в таблице 6.7. Класс связующего в значительной степени зависит от структуры полимерной цепи. Молекулы полимера в растворе, как было показано в Главе 4, принимают форму клубков. Клубки меньшего размера оказывают меньшее вязкое сопротивление молекулам жидкости и приводят к меньшему увеличению вязкости с повышением концентрации полимера. Предполагается, что линейные цепи с хорошей гибкостью, в которых связи могут легко вращаться (например, виниловые, акриловые и полиэтиленоксидные связующие), будут образовывать клубки меньшего размера и иметь меньшую степень вязкости, чем цепи на

основе кольцевых молекул или с большими, жесткими боковыми группами (например, некоторые связующие на основе целлюлозы). Несмотря на то, что точные значения молекулярных масс связующих, показанных в таблице 6.7, не известны, классификация вязкости, по-видимому, согласуются с приведенной выше цепочкой рассуждений.

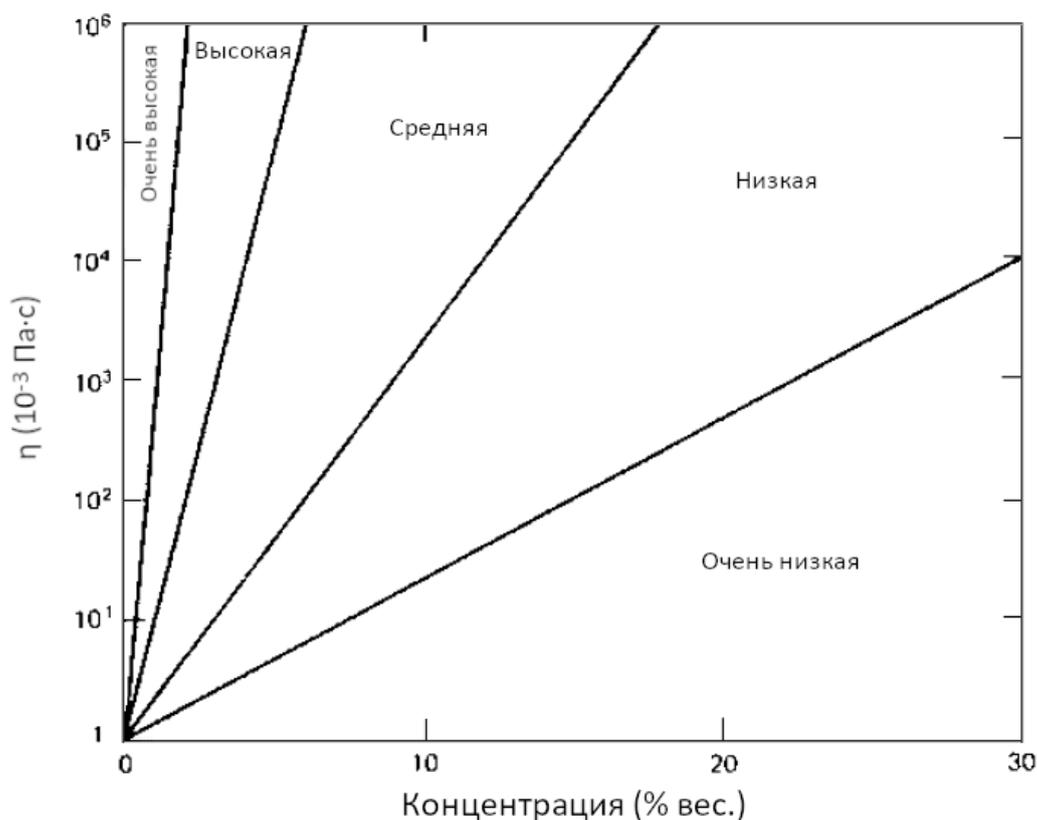


Рисунок 6.21. Критерий различия классов вязкости связующих, основанный на соотношении вязкость – концентрация [18]

В большинстве методов формования (за исключением метода инъекционного литья) связующее добавляют в виде раствора, поэтому его растворимость в жидкости является важным фактором. Основная цепь молекулы состоит из ковалентно связанных атомов, таких как углерод, кислород и азот. К основной цепи прикреплены боковые группы, расположенные через некоторые интервалы вдоль основной цепи молекулы.

Химическая природа боковых групп частично определяет то, какие жидкости будут растворять связующее. Как было показано ранее, растворимость связующего в жидкости повышается, если оно имеет аналогичные функциональные группы или аналогичную полярность химических связей.

Силикат натрия – неорганическое связующее, широкое применяемое при формовании некоторых традиционных керамических материалов, на свойства которых не оказывают существенного влияния, оставшиеся после разложения связующего, примеси Na и Si. Применяемые составы имеют соотношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  в диапазоне от  $\sim 2$  до 4. Гидролиз связующего приводит к образованию мелких частиц  $\text{SiO}_2$ , которые образуют гель (желируются), образуя прочную фазу, связывающую частицы керамики.

## Классы вязкости некоторых растворимых в воде связующих [18]

Связующее	Класс вязкости					Электрохимический тип			
	Очень низкий	Низкий	Средний	Высокий	Очень высокий	неионогенные	анионные	катионные	биоразлагаемые
Гуммиарабик	•						X		X
Лигносульфонаты	•						X		X
Лигнин жидкий	•						X		X
Меласса	•					X			X
Декстрины	┌					X			X
Поливинилпирролидон	┌┐					X			
Поливиниловый спирт	┌────────┐					X			
Полиэтиленоксид		┌──┐				X			
Крахмал		┌──┐	┌──┐			X			X
Акрил		┌──┐					X		
Полиэтиленимин		┌──┐						X	
Метилцеллюлоза			┌────────┐			X			X
Натрий-карбоксиметилцеллюлоза			┌────────┐				X		X
Гидроксипропилметилцеллюлоза			┌────────┐			X			X
Гидроксиэтилцеллюлоза			┌────────┐		┌──┐	X			X
Альгинат натрия				┌──┐			X		X
Альгинат аммония				┌──┐			X		X
Полиакриламид				┌──┐		X			
Склероглюкан				•		X			X
Ирландский мох				•			X		X
Ксантановая камедь				•					X
Катионный галактоманнан					•			X	X
Камедь трагаканта					•	X			X
Камедь бобов рожкового дерева					•	X			X
Гум карая					•	X			X
Гуаровая камедь					┌──┐	X	X	X	

## 6.3.4. Пластификаторы

Пластификаторы обычно представляют собой органические вещества с меньшей молекулярной массой, по сравнению со связующими. Основная функция пластификатора заключается в размягчении связующего, находящегося в высушенном состоянии (т.е. снижении  $T_g$  связующего), что приводит к повышению прочности на изгиб порошковой заготовки (например, ленты, полученной методом литья). Для методов формования, в которых связующее вводят в виде раствора, пластификатор должен быть растворим в той же жидкости, что используется для растворения связующего. В высушенном состоянии связующее и пластификатор представляют собой однородно перемешанное вещество. Молекулы пластификатора попадают между полимерными цепями связующего, тем самым нарушая выравнивание цепей и снижая силы Ван-дер-Ваальса между соседними цепями. Некоторые наиболее часто используемые пластификаторы приведены в таблице 6.8.

**Пластификаторы, наиболее часто используемые в керамическом производстве**

Пластификатор	Точка плавления, °С	Точка кипения, °С	Молекулярная масса
Вода	0	100	18
Этиленгликоль	- 13	197	62
Диэтиленгликоль	- 8	245	106
Триэтиленгликоль	- 7	288	150
Тетраэтиленгликоль	- 5	327	194
Полиэтиленгликоль	- 10	> 330	300
Глицерин	18	290	92
Дибутилфталат	- 35	340	278
Диметилфталат	1	284	194

**6.3.5. Другие добавки**

Количество добавок, используемых в каждом конкретном методе формования, должно быть сведено к минимуму, поскольку вероятность нежелательного взаимодействия между компонентами добавок растет с увеличением их количества. Для достижения некоторых особых характеристик получаемых заготовок могут использоваться небольшие количества добавок других типов. *Смачивающие добавки*, как было показано ранее, представляют собой поверхностно-активные вещества, добавляемые в первую очередь для уменьшения поверхностного натяжения жидкостей (особенно воды), тем самым улучшающие смачивание частиц порошка жидкостью. *Смазывающие добавки* обычно используются при прессовании, экструзии и инъекционном литье для уменьшения трения как между самими частицами порошка, так и между частицами и стенками пресс-формы. Под действием внешнего приложенного давления частицы порошка легче перегруппировываются, что приводит к получению более высокой плотности упаковки частиц и высокой однородности заготовки. Наиболее распространенными смазочными материалами являются стеариновая кислота, стеараты и различные воскообразные вещества. *Гомогенизаторы*, такие как циклогексанон, иногда используются в методе литья лент для увеличения взаимной растворимости компонент и повышения однородности смеси.

**6.4. ФОРМОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ ЗАГОТОВОК**

Обобщение традиционных методов формования порошковых заготовок приведено в таблице 6.1. В этом разделе для каждого метода описаны ключевые факторы и то, каким образом на них можно влиять с целью оптимизации микроструктуры порошковых заготовок.

**6.4.1. Сухое и полусухое прессования**

Одноосное прессование в оснастке (пресс-формах) и изостатическое прессование обычно используются для уплотнения сухих порошков, содержащих < 2 мас.% воды, и полусухих порошков, содержащих ~ 5–20 мас.% воды [23, 24]. Прессование в оснастке –

одна из наиболее широко используемых операций в керамической промышленности. Она позволяет быстро получать заготовки, обладающие относительно простой формой и высокой точностью размеров. Наличие агломератов в сухих порошках в сочетании с неравномерной передачей приложенного в процессе прессования давления приводит к значительным вариациям плотности упаковки частиц в получаемой порошковой заготовке. Чтобы свести к минимуму вариации плотности, такое прессование используется только для производства относительно простых форм (например, дисков) с отношением высоты к диаметру  $< 0,5-1,0$ . Изостатическое прессование обеспечивает лучшую однородность плотности упаковки и может использоваться для производства заготовок сложной формы и заготовок с гораздо большим отношением высоты к диаметру. Однако заготовки, полученные изостатическим прессованием, имеют недостатки как по точности размеров, так и по качеству поверхности и часто требуют дополнительной механической обработки.

#### 6.4.1.1. Прессование в оснастке

При прессовании в оснастке порошок или гранулированный материал одновременно подвергается одноосному прессованию и формованию в жесткой пресс-форме. Процесс прессования состоит из трех этапов: заполнения матрицы, уплотнения порошка и извлечения уплотненного порошка. Существует три основных режима прессования, различающихся с точки зрения движения матрицы и пуансонов относительно друг друга. В режиме одностороннего прессования верхний пуансон перемещается, а нижний пуансон и матрица остаются неподвижными. В режиме двустороннего прессования оба пуансона перемещаются, а матрица неподвижна. В режиме плавающей матрицы верхний пуансон и матрица перемещаются, а нижний пуансон неподвижен. Режим двустороннего прессования позволяет обеспечить большую однородность упаковки частиц и широко используется в промышленности.

*Исходный материал: порошки и гранулы*

В лабораторных условиях в качестве исходного материала обычно используются порошки, смешанные с небольшим количеством связующего (менее 5 об.%). Практика промышленного использования порошков показывает, что текучесть исходного материала становится ключевым фактором в условиях, когда требуется обеспечение эффективного заполнения матрицы, высокой скорости прессования и воспроизводимости свойств получаемых заготовок. Мелкодисперсные порошки не очень хорошо перетекают (пересыпаются), их однородное уплотнение затруднено, поэтому такие порошки гранулируют. Обычно грануляцию проводят методом распылительной сушки суспензий (см. Главу 2). В состав суспензии, подготовленной для распыления, обычно входят *дисперсант* (например, полиакрилат аммония), связующее (например, поливиниловый спирт), *пластификатор* (например, полиэтиленгликоль) и *смазку* (например, стеарат аммония). На рисунке 6.22 приведено изображение коммерчески доступного порошка  $Al_2O_3$ , полученного с использованием распылительной сушки.

На характеристики получаемых гранул оказывает влияние несколько факторов, таких как гранулометрический состав исходного порошка, степень флокуляции суспензии, тип добавок и условия проведения распылительной сушки.

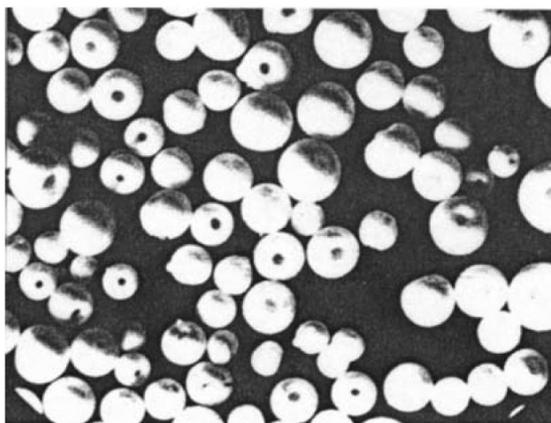


Рисунок 6.22. Коммерчески доступный порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный с использованием распылительной сушки (50-ти кратное увеличение, производитель «Niro Inc.»)

К ключевым характеристикам гранул относят:

1. *Размер, распределение по размеру и форма:* Гранулы, полученные путем распылительной сушки на коммерческом оборудовании, имеют форму, близкую к сферической, размеры варьируются в пределах  $\sim 50\text{--}400$  мкм, а средний размер лежит в интервале  $\sim 100\text{--}200$  мкм.

2. *Плотность упаковки:* Плотность упаковки частиц порошка в гранулах определяется гранулометрическим составом порошка, концентрацией частиц порошка в суспензии и стабильностью суспензии перед ее сушкой распылением [25]. Плотность упаковки частиц порошка в гранулах обычно составляет  $\sim 45\text{--}55\%$ .

3. *Однородность плотности упаковки:* Однородность плотности упаковки частиц в гранулах зависит от стабильности суспензии и от режима сушки во время распыления. Гранулы обычно получают из частично флокулированной суспензии, поэтому упаковка частиц является неоднородной. Кроме того, если в процессе распылительной сушки происходит сегрегация связующего на поверхности гранул, то плотность упаковки частиц на внешней поверхности будет снижена. [26].

4. *Твердость:* Твердость гранул определяется плотностью упаковки частиц и природой связующего, входящего в состав суспензии. Высокая плотность упаковки частиц или использование жесткого связующего (например, с высокой температурой стеклования) приводят к образованию твердых гранул. С другой стороны, мягкие гранулы имеют меньшую плотность упаковки или содержат мягкое связующее.

5. *Трение:* Гладкая поверхность гранул уменьшает трение как между самими гранулами, так и между гранулами и стенками пресс-формы.

#### *Заполнение оснастки порошком*

Течение (перераспределение) гранул при заполнении оснастки улучшается при использовании гранул с широким распределением по размерам, гранул сферической формы и гранул, обладающих гладкой поверхностью [14]. Следует также учитывать однородность заполнения оснастки порошком, поскольку это влияет на однородность упаковки частиц в заготовке. Помимо метода заполнения и геометрии оснастки, равномерность заполнения зависит от отношения размера гранул к диаметру оснастки. Использование оснасток узкой формы (малого сечения) приводит к получению меньшей общей плотности упаковки частиц в прессовке, поскольку плотность упаковки частиц вблизи стенок оснастки ниже, чем в центре прессовки. Моделирование показывает, что влияние стенок оснастки становится незначительным, когда диаметр оснастки превышает диаметр гранул более чем в  $\sim 250$  раз [23]. При плотности упаковки частиц в гранулах на

уровне 45–55% и при условии неплотной случайной упаковки гранул (~ 60%) фактическая плотность упаковки частиц при заполнении оснастки составляет ~ 25–35%.

### Стадия уплотнения

После заполнения оснастки, полученная система гранул содержит большие пустоты (сопоставимые с размером гранул) и пустоты, размер которых меньше размера гранул (рисунок 6.23). Процесс уплотнения такой системы можно разделить на два этапа. Первый этап уплотнения заключается в уменьшении размера больших пустот за счет перегруппировки гранул; второй этап уплотнения заключается в уменьшении размеров маленьких пустот за счет деформации гранул.

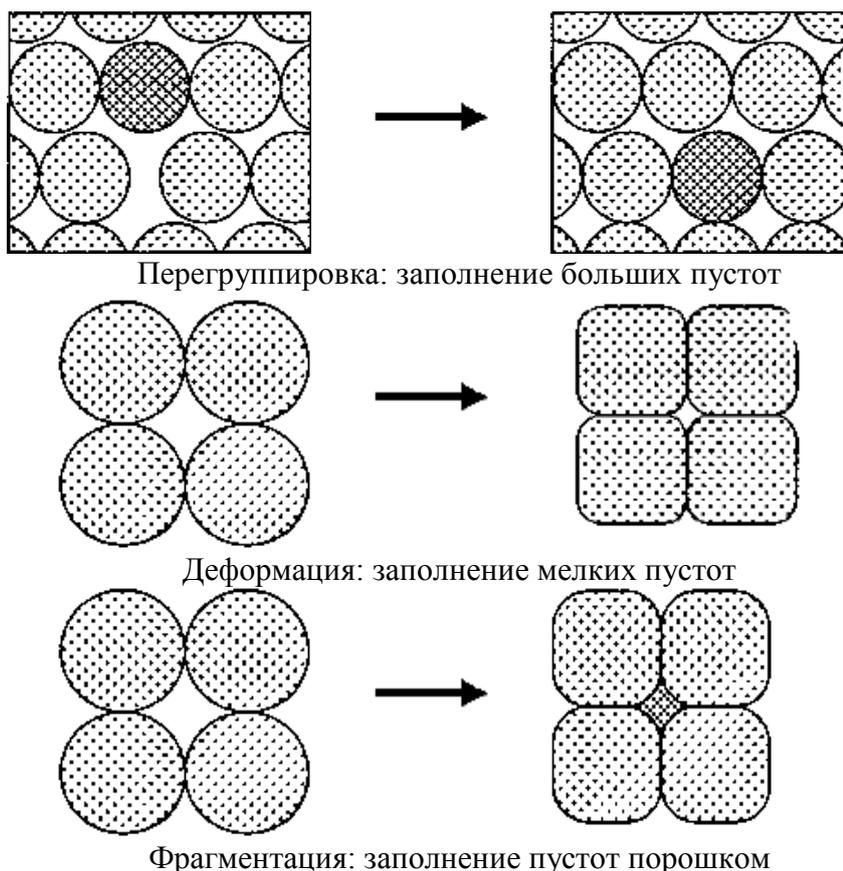


Рисунок 6.23. Схематическое изображение, показывающее этапы уплотнения гранулированного порошка

Характер уплотнения порошка зависит от количества и типа содержащихся в нем агломератов. В случае отсутствия в порошке агломератов и при мономодальном распределении пор по размерам, уплотнение будет состоять из одной стадии – перегруппировки частиц порошка (с некоторым разрушением частиц при более высоких приложенных давлениях прессования) и уменьшения пустот под действием приложенного давления. Если порошок содержит слабые агломераты низкой плотности, то могут наблюдаться две стадии уплотнения: перегруппировка агломератов на первой стадии (с заполнением крупных пустот), за которой следует разрушение агломератов и дальнейшая перегруппировка частиц порошка (с заполнением пустот меньшего размера). И гранулы, и частицы порошков при приложении внешнего давления подвергаются упругому сжатию, которое, как будет показано далее, оказывает влияние на процесс извлечения заготовки из оснастки и образования в материале трещиноподобных дефектов.

Несмотря на то, что зависимость плотности прессовки от величины приложенного давления дает лишь ограниченное представление о кинетике уплотнения, ее обычно используют для описания поведения порошка при прессовании. Такая зависимость может быть легко измерена и использована при оптимизации технологических процессов производства и контроле качества продукции. Зависимость плотности от логарифма приложенного давления для гранулированного материала обычно представлена двумя прямыми линиями, разделенными точкой излома (рисунок 6.24). Уплотнение происходит за счет перегруппировки гранул в области малых давлений и за счет деформации гранул в области высоких давлений. Точка излома зависит от твердости (или прочности) гранул. Не агломерированным порошкам соответствует одна линия, тогда как агломерированным порошкам могут соответствовать две линии, при этом точка излома определяется прочностью агломератов.

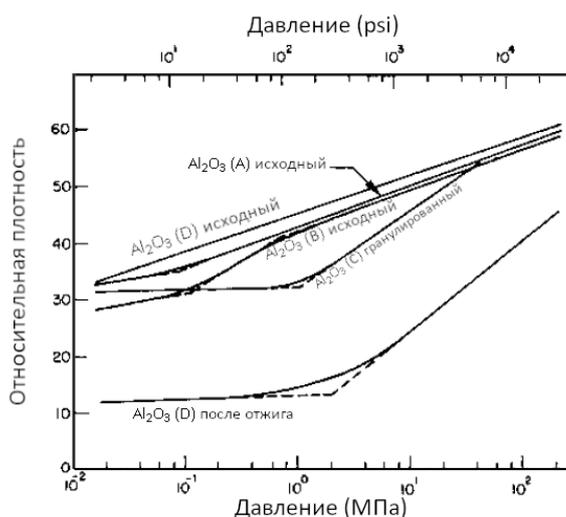


Рисунок 6.24. Кинетика уплотнения мелкозернистого порошка  $Al_2O_3$  и гранул на его основе, полученных методом распылительной сушки [27]

Описание процесса уплотнения является сложной задачей, поскольку при его протекании происходит взаимодействие большого количества частиц порошка. Таким образом, получение аналитической модели, позволяющей прогнозировать процесс уплотнения затруднен [28]. В связи с этим, для описания экспериментальных данных было разработано несколько эмпирических уравнений, однако ни одно из них не нашло широкого применения. Одно из таких уравнений имеет следующий вид:

$$p = \alpha + \beta \ln \left( \frac{1}{1 - \rho} \right), \quad (6.7)$$

где  $p$  – приложенное давление,  $\rho$  – относительная плотность, и  $\alpha$  и  $\beta$  – константы, зависящие от материала и начальной плотности.

Эмпирические выражения часто подвергались критике, поскольку они фактически представляли собой подгонку математической кривой к экспериментальной зависимости. Тем не менее, эмпирические выражения служили для привлечения внимания исследователей к сложности механизмов процесса и входящих в него переменных.

Поведение порошка при прессовании существенно изменяется при использовании гранул, поэтому ключевые факторы, влияющие на уплотнение частиц порошка и гранул, рассматриваются отдельно.

*Факторы, влияющие на уплотнение частиц порошка*

Серьезной проблемой при прессовании в оснастке является то, что приложенное давление неравномерно передается на порошок из-за трения между порошком и стенкой матрицы. Градиенты давления приводят к формированию в порошковой прессовке градиентов плотности. Приложение к порошку одноосного давления  $p_z$  приводит к возникновению радиального  $p_r$  и тангенциального  $\tau$  напряжения на стенке матрицы. Эти напряжения имеют различные значения по оси, направленной вдоль матрицы, поэтому результирующее напряжение в порошковой прессовке неоднородно. Страйбос [29] провел тщательные исследования напряжений, возникающих во время прессования в оснастке, с использованием оборудования, позволяющего измерять коэффициент радиального давления (равный отношению  $p_r/p_z$ ) и коэффициент трения между стенкой матрицы и порошком (равный отношению  $\tau/p_r$ ). В исследованиях учитывались средний размер частиц порошка  $d_p$ , шероховатость стенки матрицы  $R_W$ , твердость порошка  $H_p$ , твердость стенки матрицы  $H_W$ , наличие смазки.

Некоторые данные для динамического коэффициента трения  $f_{dyn}$  как функции  $d_p/R_W$  (при трех значениях  $H_p/H_W$ ) между порошком оксида железа (твердость по Виккерсу 600 HV<sup>53</sup>) и матрицами из карбида вольфрама, закаленных и незакаленных инструментальных сталей (твердость по Виккерсу 1300, 600 и 200 HV, соответственно<sup>54</sup>) приведены на рисунке 6.25.

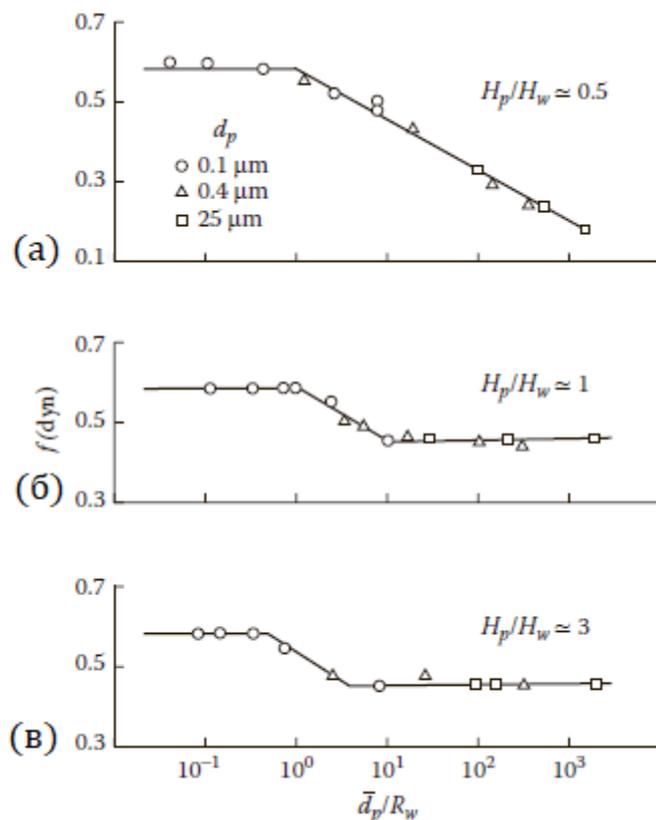


Рисунок 6.25. Зависимость динамического коэффициента трения ( $f_{dyn}$ ) между порошковой прессовкой и стенкой пресс-формы от отношения размера частиц порошка к величине шероховатости для трех значений отношений твердости порошка к материалу пресс-формы ( $H_p/H_W$ ). Порошок – оксид железа, материал пресс-формы: (а) карбид вольфрама, (б) закаленная инструментальная сталь, (в) незакаленная инструментальная сталь [29d]

<sup>53</sup> В системе СИ соответствует значению твердости по Виккерсу HV = 5,88 ГПа (прим.ред.)

<sup>54</sup> В системе СИ соответствует значениям твердости по Виккерсу HV = 12,74 ГПа, 5,88 ГПа и 1,96 ГПа, соответственно (прим.ред.)

Для порошка, размер частиц которого меньше размеров неровностей (шероховатости) поверхности оборудования для определения коэффициента трения, величина  $f_{dyn}$  достигает значения 0,6. Мелкие частицы порошка прилипают к шероховатой поверхности, образуя некоторый слой, в результате чего прямой контакт между неподвижной порошковой прессовкой и движущейся поверхностью отсутствует. В этом случае, значения  $R_W$  и  $H_W$  не оказывают влияния на величину  $f_{dyn}$ , а ее высокое значение вызвано трением между частицами порошка. При прессовании в таких условиях растрескивание (разрушение) заготовки происходит в ее объеме, а не вблизи стенок матрицы. Для порошка, размер частиц которого превышает размеры неровностей поверхности, величина  $f_{dyn}$  лежит в интервале от 0,2 до 0,4 и зависит как от параметров порошка, так и от параметров стенки матрицы. Низкие значения  $f_{dyn}$  обусловлены трением между частицами и относительно гладкой стенкой. При прессовании в таких условиях разрушение заготовки происходит в области границы со стенками пресс-формы. Влияние размера частиц порошка на коэффициент трения схематически изображено на рисунке 6.26. Высокий коэффициент трения между порошком и стенкой матрицы, неоднородность заполнения матрицы порошком и склонность порошка к агломерации в наибольшей степени ответственны за возникновение значительного градиента плотности при прессовании субмикронных порошков в оснастке.

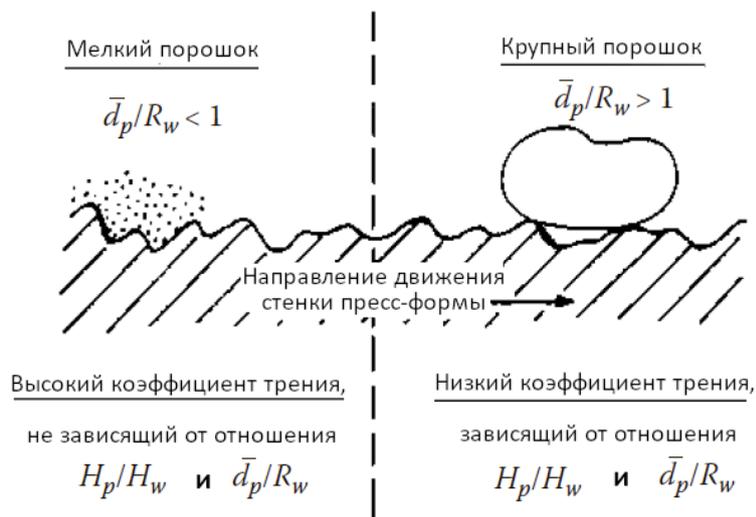


Рисунок 6.26. Схематическое изображение трения скольжения между неподвижной порошковой прессовкой и движущейся стенкой пресс-формы [29d]

Коэффициент трения также зависит от направления бороздок на шероховатой стенке матрицы. Трение будет ниже, если направление бороздок совпадает с направлением движения порошка относительно стенки матрицы. Влияние смазок (например, стеариновой кислоты) может иметь довольно сложный характер. Для порошков, состоящих из мелких частиц ( $d_p/R_W < 1$ ), коэффициент трения постепенно снижается по мере увеличения толщины слоя смазки, и это снижение может оказаться довольно значительным, когда толщина смазочного слоя превышает размер частиц. Для порошков, состоящих из крупных частиц ( $d_p/R_W > 1$ ), наличие смазки вызывает лишь небольшое снижение коэффициента трения, зависимость от толщины смазочного слоя практически отсутствует.

Вариации плотности в порошковых заготовках, полученных прессованием в оснастке, были исследованы различными методами, включая микроскопию, измерение микротвердости, рентгеновскую томографию, рентгеновскую радиографию, ультразвук и ядерный магнитный резонанс [30]. На рисунке 6.27 приведено распределение плотности в

сечении цилиндрической заготовки из порошка марганец-цинкового феррита (диаметром 14 мм), полученной односторонним прессованием. Значительная разница в плотности наблюдается в верхнем и нижнем углах.

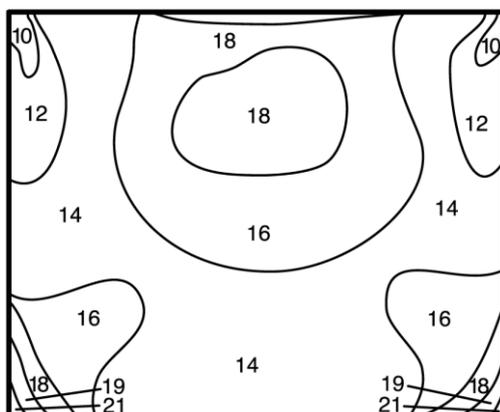


Рисунок 6.27. Вариации плотности в поперечном сечении порошковой прессовки марганец-цинкового феррита, полученной односторонним прессованием с приложением давления сверху. Высокие числа соответствуют низкой плотности, низкие числа соответствуют высокой плотности. Цифры представляют собой оптическую плотность, измеренную на рентгеновском снимке [31]

Характер распределения частиц порошка по размерам также оказывает влияние на процесс уплотнения. Для порошка с более широким распределением частиц по размерам график зависимости плотности от логарифма приложенного давления имеет больший угол наклона (рисунок 6.28), что указывает на то, что процесс деформации протекает легче. Как было показано ранее (рисунок 6.24), тип и количество агломератов в порошке влияют на характер его уплотнения. Влияние формы частиц иногда бывает трудно предсказать. Сферическая (или равноосная) форма частиц обычно является желаемой, однако плоские частицы с гладкими поверхностями при выравнивании друг относительно друга могут обеспечить получение более высокой плотности заготовки.

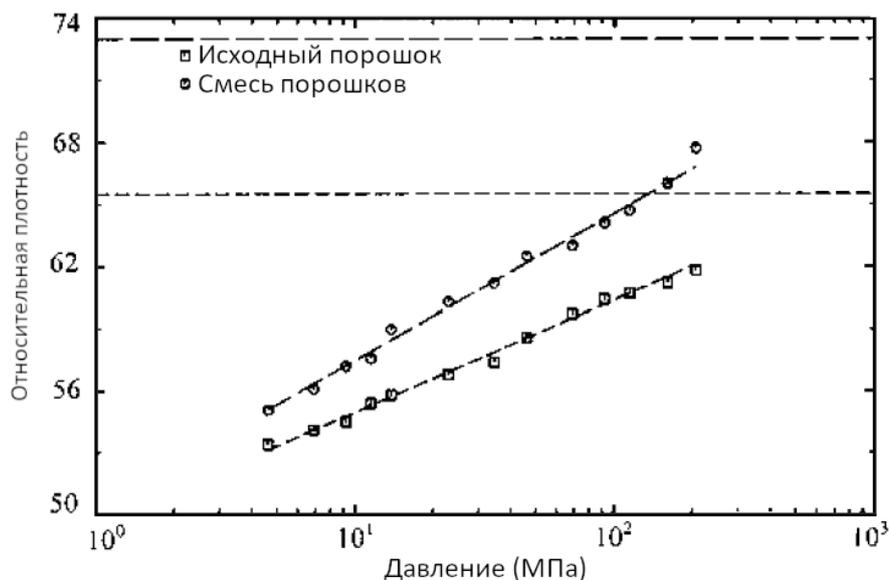


Рисунок 6.28 – Зависимость плотности от величины приложенного давления прессования для порошков с разной максимальной плотностью упаковки [32].

## Факторы, влияющие на уплотнение гранул

Ключевыми характеристиками, оказывающими влияние на уплотнение гранул являются их *твердость* (которая контролируется упаковкой частиц порошка в гранулах и типом связующего), *размер* и *распределение по размерам*. Как было показано ранее, процесс уплотнения может быть разделен на две стадии: перегруппировку гранул при приложении небольшого давления и деформацию гранул при более высоком давлении. С формальной точки зрения, *твердые* гранулы легко перестраиваются, но, если их твердость слишком высока, гранулы будут плохо деформироваться, что приведет к образованию в порошковой заготовке больших пустот. Такие большие *межзеренные* поры трудно удалить во время спекания. Это ограничивает конечную плотность в спеченном изделии и создает дефекты микроструктуры (рисунок 6.29). Аналогично, *мягкие* гранулы легко деформируются при приложении давления, но, если они слишком мягкие (твердость не достаточна), при низком давлении будет отсутствовать перегруппировка, необходимая для устранения дефектов упаковки, возникающих при заполнении матрицы гранулами. В этом случае прессовка будет иметь большие градиенты плотности. Градиенты плотности увеличиваются во время спекания, это приводит к ограничению итоговой плотности спеченного изделия и его растрескиванию. Следовательно, необходимо использовать гранулы со *средней твердостью*, которые могут подвергаться и перегруппировке, и деформации во время уплотнения.

Твердость гранул зависит от упаковки частиц порошка и от свойств связующего. Поскольку упаковка частиц в гранулах зависит от свойств суспензии, используемой при распылительной сушке, контроль твердости гранул фактически требует понимания взаимосвязи между характеристиками суспензий и характеристиками гранул. Использование стабильной коллоидной суспензии с высокой концентрацией частиц приводит к получению твердых гранул с плотной упаковкой частиц [25]. Следовательно, на практике желательнее использование *частично флокулированной суспензии*, распылительная сушка которой приводит к получению гранул с меньшей плотностью упаковки частиц и с меньшей твердостью.

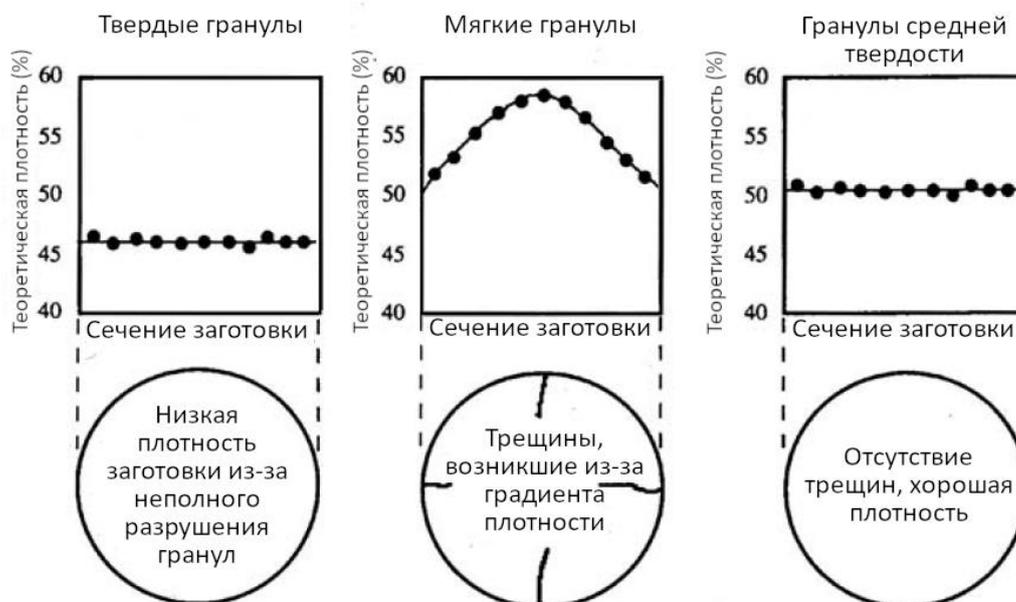


Рисунок 6.29. Качественное изображение результатов экспериментальных исследований прессования гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающих высокой, низкой и средней твердостью (одноосное прессование при неравномерном заполнении матрицы). Верхние графики показывают распределение плотности по диаметру порошковой прессовки, а нижние иллюстрации схематически показывают внешний вид спеченных образцов (вид сверху). Твердость гранул изменялась путем гранулирования порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различными органическими связующими [24]

Зависимость плотности порошковых заготовок, полученных из гранулированного порошка, от величины приложенного давления прессования приведена на рисунке 6.30. Поскольку во время заполнения матрицы гранулы образуют некоторую случайную упаковку – укладку гранул с одинаковой плотностью, то прессовки, сформированные из более плотных гранул, имеют более высокую плотность при любом приложенном давлении. Однако начальная плотность заготовки после заполнения матрицы ниже плотности гранул, что указывает на существование больших межзеренных пустот (пор). При давлении выше 12 МПа плотность прессовки оказывается выше плотности гранул, следовательно, пустоты устраняются – заполняются порошком.

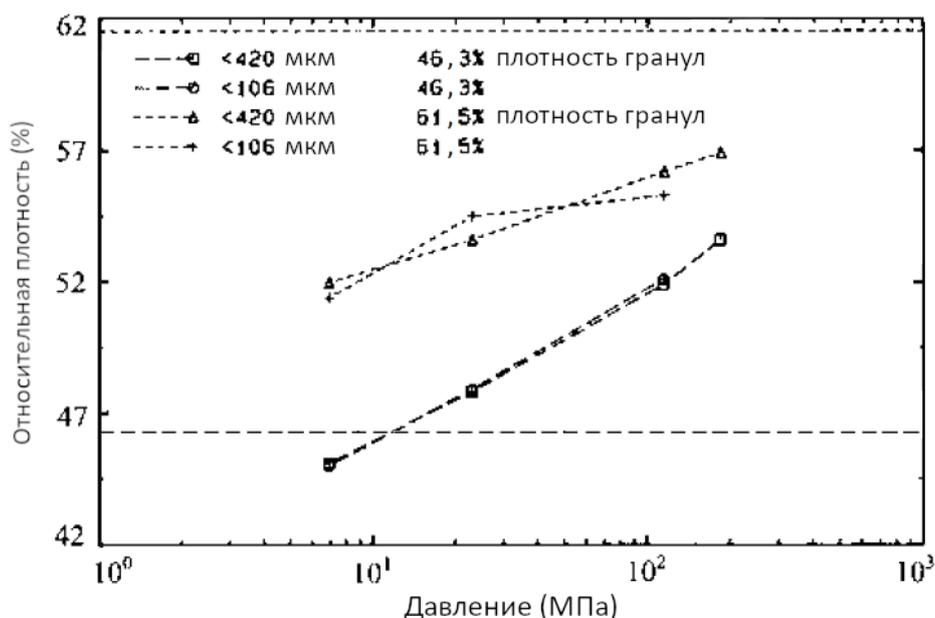


Рисунок 6.30. Зависимость плотности от давления прессования порошков, состоящих из гранул с разными плотностями [32]

Твердость органических связующих определяется температурой стеклования  $T_g$ . Если температура, при которой проводится прессование (обычно это комнатная температура) значительно ниже  $T_g$ , то связующее становится твердым и хрупким и гранулы плохо поддаются деформированию. С другой стороны, если при прессовании температура существенно превышает  $T_g$ , то связующее становится мягким и эластичным. Если связующее слишком мягкое, перегруппировка гранул при низком давлении оказывается неэффективной, что приводит к появлению в прессовке градиентов плотности. Способы изменения  $T_g$  органических связующих были описаны ранее в этой главе. Вода является хорошим пластификатором для поливинилового спирта, обычно используемого в качестве связующего при распылительной сушке, следовательно, твердость гранул, полученных с использованием поливинилового спирта, может изменяться в зависимости от влажности атмосферы [33, 34].

Размер гранул не оказывает существенного влияния на итоговую плотность порошковой заготовки при условии, что гранулы намного меньше диаметра матрицы (рисунок 6.30). Распределение гранул по размеру влияет на упаковку и кинетику уплотнения. Широкое распределение гранул по размерам обеспечивает получение более высокой плотности упаковки после заполнения матрицы, однако узкое распределение гранул по размерам обеспечивает более высокую плотность прессовки после приложения давления [24]. Сегрегация связующего на поверхности гранулы и ее макроскопические дефекты (например, поры) приводят к появлению неоднородностей упаковки, которые впоследствии становятся дефектами микроструктуры спеченного материала.

### *Извлечение порошковой заготовки из оснастки после прессования*

Как было показано ранее, в процессе уплотнения порошок подвергается упругому сжатию. При сбросе приложенного давления сохраненная в порошке упругая энергия приводит к расширению прессовки. Это расширение называется *упругим возвратом*<sup>55</sup>, *восстановлением деформации*<sup>56</sup> или *релаксацией упругой деформации*<sup>57</sup>. Возврат происходит почти мгновенно при сбросе приложенного давления. Величина упругого возврата зависит от нескольких факторов, в том числе от материала порошка, органических добавок, величины приложенного давления, скорости приложения давления и газопроницаемости порошковой прессовки. Как правило, величина упругого возврата повышается с ростом содержания органических добавок и величины прикладываемого давления. Для облегчения отделения прессовки от пуансона желательным является наличие небольшой упругого возврата, однако чрезмерная величина возврата может привести к образованию дефектов. Извлечению порошковой заготовки из оснастки препятствует трение между заготовкой и стенкой матрицы. Смазочные материалы, добавляемые для снижения трения при прессовании оказываются полезными и при извлечении заготовки, поскольку снижают величину давления, необходимого для ее извлечения.

### *Дефекты, возникающие при прессовании*

Необходимо, чтобы после завершения процесса прессования порошковая заготовка не имела макроскопических дефектов, и градиенты плотности в ней были как можно меньше. Градиенты плотности приводят к развитию трещиноподобных пустот в спеченном изделии, а также могут привести к растрескиванию и деформации изделия во время спекания. Они также способствуют образованию дефектов в прессовке при ее извлечении из оснастки. Уменьшения градиента плотности в порошковой прессовке можно добиться путем контроля нескольких факторов. Равномерное заполнение матрицы уменьшает внутреннее перераспределение порошка в процессе прессования. Использование смазок приводит к снижению коэффициента трения как между частицами порошка, так и между частицами порошка и стенкой матрицы. Градиенты напряжения (и, следовательно, градиенты плотности) из-за трения частиц порошка о стенку матрицы увеличиваются с увеличением отношения длины прессовки к ее диаметру ( $L/D$ ). В случае одностороннего прессования величина  $L/D$  должна быть меньше 0,5, а в случае двустороннего – меньше 1.

Схематическое изображение основных типов дефектов, возникающих при прессовании в оснастке приведено на рисунке 6.31. Дефекты вызваны упругим возвратом и трением частиц порошка о стенку матрицы. Использование связующих для повышения прочности порошковых заготовок, снижение величины давления прессования для уменьшения расширения прессовки при возврате и применение смазывающих материалов для снижения трения порошка о стенки оснастки могут существенно снизить склонность прессовок к образованию дефектов.

---

<sup>55</sup> В иностранной литературе используется термин *springback* (прим.ред.)

<sup>56</sup> В иностранной литературе используется термин *strain recovery* (прим.ред.)

<sup>57</sup> В иностранной литературе используется термин *strain relaxation* (прим.ред.)

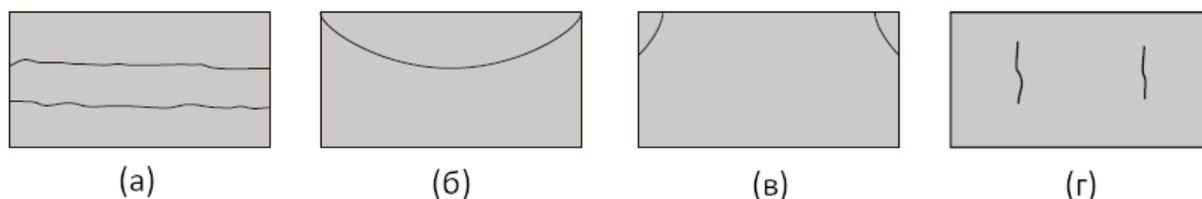


Рисунок 6.31. Схематическое изображение основных типов дефектов, возникающих в порошковых заготовках из сухих или полусухих порошков при их прессовании в оснастке: (а) расслоение, (б) торцевой откол, (в) кольцевой откол, (г) вертикальные трещины

#### 6.4.1.2. Изостатическое прессование

Изостатическое прессование представляет собой процесс приложения всестороннего гидростатического давления к порошку, содержащемуся в гибком резиновом контейнере. Существует два режима изостатического прессования, называемых прессованием «мокрого мешка» и прессованием «сухого мешка» (рисунок 6.32). При прессовании в режиме «мокрого мешка» гибкая резиновая форма заполняется порошком, после чего погружается в сосуд высокого давления, наполненный маслом. После прессования форма вынимается из сосуда высокого давления и из нее извлекается порошковая заготовка. Прессование в режиме «мокрого мешка» используется для формирования изделий сложной формы и изделий больших размеров. При прессовании в режиме «сухого мешка» форма фиксируется в сосуде высокого давления и не извлекается из него. Давление прикладывают к порошку, находящемуся между довольно толстой резиновой формой и жестким стержнем. После снятия давления полученная заготовка вынимается из формы. Процесс прессования в режиме «сухого мешка» легче поддается автоматизации. Он используется при производстве изоляторов свечей зажигания путем обжигания порошковой смеси фарфора вокруг металлического сердечника, а также для производства полых трубок. Проблема образования дефектов в заготовках, полученных методом изостатического прессования, стоит не так остро по сравнению с методом прессования в оснастке, однако расслоение и разрушение прессовки (вызванные упругим возвратом) все же может происходить, если давление по окончании прессования сбрасывается слишком быстро.

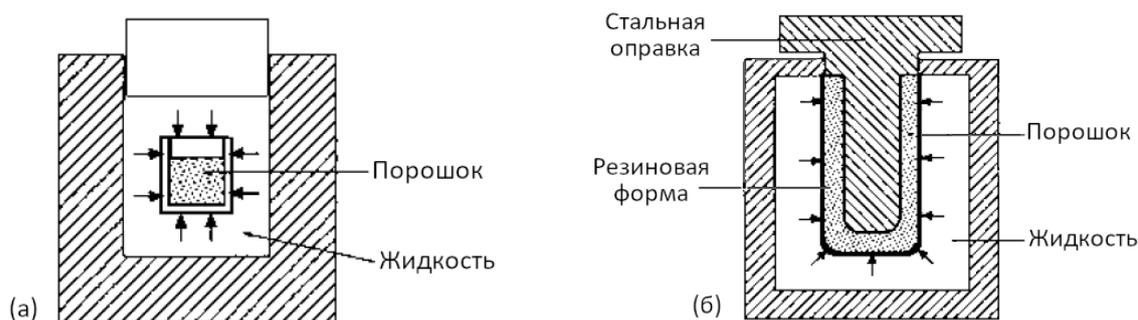


Рисунок 6.32. Режимы изостатического прессования: (а) прессование «мокрого мешка», (б) прессование «сухого мешка»

#### 6.4.2. Формование заготовок методами литья

Традиционными методами литья являются *шликерное литье*, *литье под давлением* и *литье лент*. Эти методы основаны на использовании коллоидных систем, и формировании порошковых заготовок путем удаления жидкости из суспензии. При шликерном литье и литье под давлением удаление жидкости из суспензии осуществляется путем ее фильтрации через некоторую пористую среду под действием градиента давления. При

литье лент удаление жидкости из суспензии происходит за счет испарения. Относительно новым методом формования является метод *литья гелей*, в котором перед началом испарения жидкости происходит фиксация частиц порошка образующимся гелем (за счет полимеризации и сшивания раствора мономера). *Электрофоретическое осаждение* – процесс, при котором частицы порошка осаждаются на электроде путем приложения к коллоидной суспензии электрического поля постоянного тока.

Ключевыми требованиями к заготовке, полученной методами литья, (отливке) являются: однородная упаковка частиц порошка и как можно более высокая плотность. Суспензия, используемая для достижения этих требований, должна иметь высокую концентрацию частиц порошка, а также иметь реологические свойства, позволяющие ей легко течь во время процесса литья и обеспечивать достаточно высокую скорость разлива (для обеспечения высоких экономических показателей производства). Получение суспензий с описанными характеристиками требует понимания: (1) коллоидных взаимодействий между частицами порошка в суспензиях и (2) факторов, контролирующих реологическое поведение суспензий (оба вопроса были рассмотрены в Главе 4). Также важно понимание концепции упаковки частиц порошка и использования органических добавок (эти вопросы были рассмотрены ранее в этой главе).

Методы литья открывают возможность получения порошковых заготовок с довольно однородной упаковкой частиц, однако обычно ограничиваются производством относительно тонких изделий. Метод шликерного литья позволяет получать изделия сложной формы и широко используется в традиционной керамической промышленности, например, для производства посуды и сантехники. В течение последних 50 лет этот метод активно внедрялся в технологию изготовления технической керамики. Метод литья лент широко используется в электронной промышленности для производства тонких пластин, подложек и многослойных компонентов.

#### 6.4.2.1. Шликерное литье

Подробное описание метода шликерного литья приведено в обзоре Фриса и Рандома [35], а многие практические детали можно найти в ряде более ранних статей [36]. В методе шликерного литья суспензия заливается в гипсовую форму. Пористая природа формы обеспечивает возникновение капиллярного давления ( $\sim 0,1-0,2$  МПа), приводящего к вытягиванию жидкости из суспензии в форму. На стенках формы образуется консолидированный слой частиц порошка, называемый *отливкой* (или *коркой*) (рисунок 6.33). После формирования достаточной толщины отливки излишки шликера выливаются, а форме и отливке дают высохнуть. Обычно во время высыхания отливка уменьшается в размерах и легко отстает от стенок гипсовой формы. После полного высыхания отливку нагревают с целью выжигания связующего, после чего спекают до получения конечного изделия. Примеры составов для шликерного литья приведены в таблице 6.9.

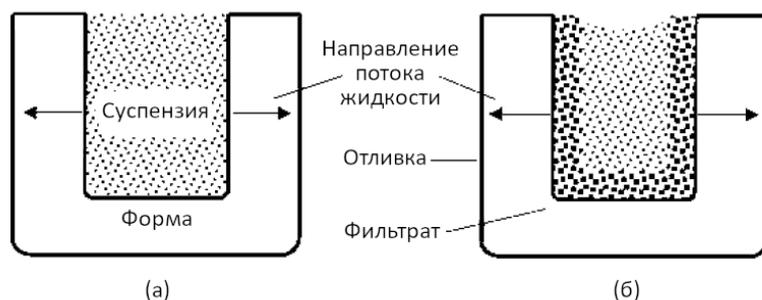


Рисунок 6.33. Схематическое изображение процесса шликерного литья: (а) в начальный момент времени, (б) после формирования отливки

Примеры составов для шликерного литья.

Фарфор / фаянс		Оксид алюминия	
Материал	Концентрация (об. %)	Материал	Концентрация (об. %)
Глина, кварц, полевой шпат	45-50	Оксид алюминия	40-50
Вода	50	Вода	50-60
Силикат натрия, полиакрилат, или лигносульфонат (дисперсант)	< 0,5	Полиакрилат аммония (дисперсант)	0,5-2
Карбонат кальция (флокулянт, при необходимости)	< 0,1	Альгинат аммония или метилцеллюлоза (связующее)	0-0,5

*Описание процессов, происходящих при шликерном литье*

Некоторые ранние работы трактовали процессы, происходящие при шликерном литье с *диффузионной* точки зрения, что является неверным. Процесс шликерного литья основан на организации *потока* жидкости через пористую среду, описываемого законом Дарси. Для одномерной системы закон Дарси имеет следующий вид:

$$J = \frac{K(dp/dx)}{\eta_L}, \quad (6.8)$$

где  $J$  – поток жидкости,  $K$  – проницаемость пористой среды,  $dp/dx$  – градиент давления в жидкости и  $\eta_L$  – вязкость жидкости.

При шликерном литье градиент давления, приводящий к появлению потока жидкости, возникает из-за действия капиллярных сил. По мере консолидации частиц порошка на стенке формы, фильтрат (т.е. жидкость) проходит через два типа пористых сред: (1) консолидированный слой порошка и (2) форму (рисунок 6.33).

Многие авторы приняли модель Адкока и МакДауэлла [37], которая не учитывает сопротивление формы потоку жидкости и рассматривает процесс только с точки зрения прохождения потока жидкости через пористый консолидированный слой порошка. В этом случае применение закона Дарси приводит к параболической зависимости увеличения толщины отливки  $L_c$  со временем  $t$ :

$$L_c^2 = \frac{2K_c p t}{\eta_L (V_c/V_s - 1)}, \quad (6.9)$$

где  $K_c$  – проницаемость отливки,  $p$  – разность давлений на толщине отливки (предполагается постоянной величиной, равной капиллярному давлению, возникающему в форме),  $V_c$  – объемная доля частиц порошка в отливке (предполагается что отливка не сжимаема) и  $V_s$  – объемная доля частиц порошка в суспензии.

*Скорость* консолидации отливки уменьшается со временем. Это ограничивает практическое использование процесса шликерного литья изготовлением отливок определенной толщины, поскольку дальнейшее увеличение толщины отливки требует больших временных затрат.

Модели, учитывающие сопротивление потоку обеих сред, были разработаны относительно недавно [38, 39]. В этом случае капиллярное давление определяется следующим выражением:

$$p = \Delta p_c + \Delta p_m, \quad (6.10)$$

где  $\Delta p_c$  и  $\Delta p_m$  – перепад гидростатического давления в отливке и в форме, соответственно, (рисунок 6.34).

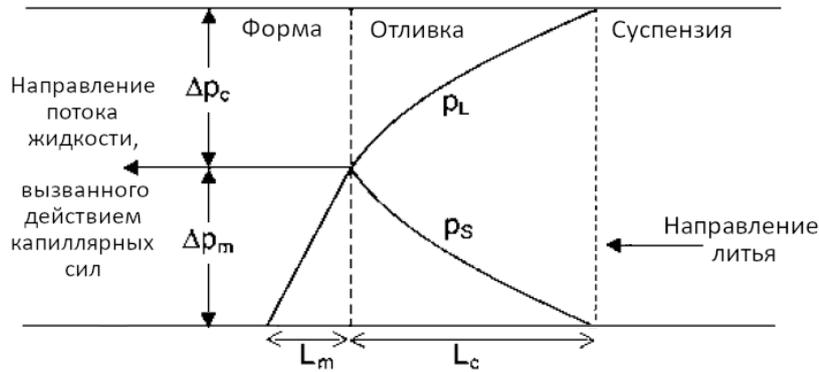


Рисунок 6.34. Распределение гидростатического давления вдоль поперечного сечения отливки и формы при шликерном литье

Если  $\eta_L$ ,  $V_c$ ,  $V_s$ ,  $K_c$ , пористость  $P_m$  и проницаемость  $K_m$  формы не изменяются со временем, то перепад гидростатического давления  $\Delta p_c$  и  $\Delta p_m$  является линейным. В этом случае поток жидкости через отливку и форму должен быть одинаков, тогда:

$$J = \frac{K_c}{\eta_L L_c} \Delta p_c = \frac{K_m}{\eta_L L_m} \Delta p_m, \quad (6.11)$$

где  $L_c$  – толщина отливки,  $L_m$  – толщина слоя формы, насыщенного жидкостью.

Интегрирование уравнения (6.11) при соответствующих граничных условиях также дает параболическое уравнение вида [39]:

$$L_c^2 = \frac{2Hpt}{\eta_L}, \quad (6.12)$$

где  $H$  – функция, зависящая от свойств отливки и формы, имеющая вид (6.13).

$$H = \left[ \left( \frac{V_c}{V_s} - 1 \right) \left( \frac{1}{K_c} + \frac{V_c/V_s - 1}{P_m K_m} \right) \right]^{-1}. \quad (6.13)$$

Когда сопротивлением потоку жидкости в форме можно пренебречь, уравнение (6.9) может быть получено из уравнений (6.12) и (6.13). Это применимо, когда величина слагаемого  $(V_c/V_s - 1)/P_m K_m$  из уравнения (6.13) много меньше слагаемого  $1/K_c$ , то есть:

$$\frac{K_c(V_c/V_s - 1)}{P_m K_m} \ll 1. \quad (6.14)$$

Согласно уравнению (6.14) гидростатическим сопротивлением формы можно пренебречь, когда пористость формы  $P_m$  высока, объемная доля твердых частиц в суспензии  $V_s$  высока, и отношение проницаемости отливки к проницаемости формы  $K_c/K_m$  высоко.

### *Влияние проницаемости отливки*

Уравнение (6.9) показывает, что для некоторой заданной системы, скорость консолидации отливки будет увеличиваться с увеличением ее проницаемости  $K_c$ . Для учета проницаемости пористой среды были предложены различные модели. Одним из наиболее популярных подходов, из-за простоты и учета ключевых параметров, является использование уравнения Козени–Кармана:

$$K = \frac{P^3}{\alpha(1-P)^2 S^2 \rho_s^2}, \quad (6.15)$$

где  $P$  – пористость,  $S$  – удельная площадь поверхности (на единицу массы твердой фазы),  $\rho_s$  – плотность твердой фазы и  $\alpha$  – константа, определяющая форму и извилистость каналов (для большинства систем  $\alpha = 5$ ).

Для отливки, состоящей из сферических монодисперсных частиц диаметром  $D$ , проницаемость может быть выражена в следующем виде:

$$K_c = \frac{D^2(1-V_c)^3}{180V_c^2}. \quad (6.16)$$

Очевидно, что для повышения проницаемости  $K_c$  необходимо увеличить размер частиц  $D$  или снизить объемную долю частиц порошка в отливке  $V_c$ . Для технической керамики увеличение  $D$  может быть нежелательным, поскольку это приводит к резкому снижению скорости спекания. С другой стороны, изменение величины  $V_c$  является эффективным методом управления скоростью консолидации отливки. Как было показано в Главе 4, этого можно добиться, контролируя стабильность коллоидной суспензии.

### *Влияние параметров формы*

Уравнения (6.9) и (6.12) показывают, что скорость консолидации отливки увеличивается с увеличением капиллярного давления  $p$ . При условии отсутствия прочих эффектов, увеличение  $p$  всегда приводило бы к сокращению времени получения отливки заданной толщины. Капиллярное давление обратно пропорционально радиусу пор, имеющих в форме. Следовательно, можно предположить, что уменьшение радиуса пор должно приводить к повышению скорости разлива. Однако проницаемость формы  $K_m$  также уменьшается с уменьшением радиуса пор, поэтому для обеспечения максимальной скорости разлива должен быть найден некоторый оптимальный размер пор [39].

### *Влияние параметров суспензии*

Стабильность суспензии оказывает большое влияние на микроструктуру отливки. Использование флокулированной суспензии приводит к формированию отливки с довольно высокой пористостью. Более того, в этом случае эффективное давление в отливке ( $p_s$  на рисунке 6.34) быстро и нелинейно спадает от границы раздела форма-отливка. Возможность сжатия высокопористой отливки в сочетании с изменением  $p_s$  приводит к быстрому снижению плотности отливки по мере увеличения ее толщины, а также к формированию в объеме отливки области с постоянной высокой пористостью [37]. Как было отмечено ранее, наличие неоднородностей микроструктуры в порошковой заготовке препятствует контролю микроструктуры в процессе спекания. Хорошо диспергированный шликер, не содержащий агломератов и стабилизированный электростатическим или стерическим отталкиванием, приводит к образованию довольно

плотной отливки с высокой однородностью микроструктуры. На практике достаточно плотная отливка, образованная из хорошо диспергированного шликера, имеет низкую проницаемость, поэтому скорость роста отливки невысока. На промышленных предприятиях, на которых низкие темпы разлива являются экономически не рентабельными, используется частично дефлокулированный шликер.

Уравнение (6.9) показывает, что скорость консолидации отливки увеличивается с увеличением концентрации твердых частиц в суспензии  $V_S$ . Для суспензий, содержащих монодисперсные частицы порошка, значение  $V_S$  не оказывает существенного влияния на итоговую плотность отливки. В случае использования порошка с широким распределением частиц по размерам влияние  $V_S$  на итоговую плотность отливки имеет сложный характер. Когда значение  $V_S$  не велико, может наблюдаться снижение плотности отливки в случае, если скорость седиментации частиц (оседания крупных частиц на дно) сопоставима со скоростью консолидации отливки. Для более концентрированных суспензий скорость седиментации значительно ниже и высокая плотность отливки может быть достигнута при заполнении мелкими частицами промежутков между крупными частицами.

Другие параметры, такие как форма, размер частиц и распределение по размерам, также могут оказывать влияния на сжимаемость отливки и, следовательно, на плотность упаковки частиц. На рисунке 6.35 схематически изображено влияние формы и размера частиц порошка, а также степени флокуляции суспензии на плотность упаковки частиц в отливке. Для достаточно крупных частиц (более  $\sim 10\text{--}20$  мкм) коллоидные эффекты незначительны, и степень однородности распределения частиц в суспензии не влияет на плотность упаковки в отливке. Суспензии, содержащие крупные сферические частицы порошка одинакового размера дают отливки с плотностью упаковки  $\sim 0,60\text{--}0,65$  (близкой к значению плотной случайной упаковки), тогда как частицы неправильной формы дают отливки с более низкой плотностью упаковки. При размерах частиц порошка менее  $\sim 10$  мкм, коллоидные эффекты начинают контролировать плотность упаковки частиц в отливке. С одной стороны, хорошо диспергированные шликеры дают отливки с высокой плотностью упаковки, а с другой – флокулированные шликеры дают низкую плотность упаковки. Как было отмечено ранее, использование порошков с некоторым распределением частиц по размерам, позволяет получать отливки с более высокой плотностью упаковки по сравнению с отливками, полученными из монодисперсных порошков (при отсутствии разделения и оседания крупных частиц).

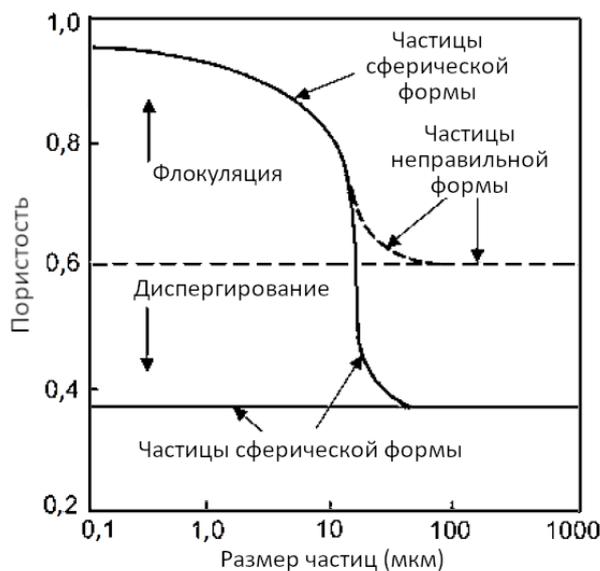


Рисунок 6.35. Схема влияния формы и размера частиц порошка, а также степени флокуляции суспензии на пористость отливки, полученной шликерным литьем

Скорость консолидации отливки также увеличивается с уменьшением вязкости фильтрата  $\eta_L$  (см. уравнение (6.9)). Снижение величины  $\eta_L$  достигается за счет повышения температуры суспензии или, что реже встречается на практике, за счет использования жидкостей с меньшей вязкостью. Для водных шликеров повышение температуры улучшает стабильность шликера и приводит к получению отливок с более высокой плотностью упаковки, однако при этом снижается скорость консолидации, поскольку снижается проницаемость отливки  $K_c$ . Тем не менее, снижение  $\eta_L$  с повышением температуры имеет гораздо больший масштаб, по сравнению со снижением проницаемости  $K_c$ , что в конечном итоге приводит к повышению скорости разлива.

#### Дефекты микроструктуры в отливках, полученных методом шликерного литья

В отливках, полученных методом шликерного литья, могут присутствовать несколько типов дефектов микроструктуры. Они возникают во время выполнения операции литья и обычно связаны со свойствами суспензии. Часто возникают *большие пустоты* из-за наличия в суспензии пузырьков воздуха. Их образования можно избежать путем улучшения характеристик смачивания частиц жидкостью, надлежащего удаления воздуха из суспензии и предотвращения возникновения турбулентного потока суспензии во время операции литья. При литье шликера, содержащего частицы порошка вытянутой формы, они могут принять *преимущественную ориентацию*, обычно параллельную поверхности формы. *Разделение*, при котором крупные частицы оседают быстрее, чем мелкие, можно уменьшить повысив стабильность суспензии.

#### 6.4.2.2. Литье под давлением

Уравнение (6.9) показывает, что с увеличением давления  $p$  сокращается время, необходимое для получения отливки заданной толщины  $L$ . Таким образом, повышения скорости консолидации отливки можно добиться путем приложения к суспензии внешнего давления. Этот метод называется *литьем под давлением* или *фильтр-прессованием*. Гипсовые формы, используемых при шликерном литье, являются недостаточно прочным и не могут выдерживать давления выше  $\sim 0,5$  МПа, поэтому вместо гипсовых форм используют формы, изготовленные из пластика или металла.

Схематическое изображение основных составных частей лабораторной установки литья под давлением приведено на рисунке 6.36. При продавливании жидкости через фильтр частицы порошка, содержащиеся в суспензии, образуют на нем консолидированный слой (отливку). Отливка создает гораздо большее сопротивление потоку жидкости по сравнению с фильтром, следовательно, кинетика литья под давлением также может быть описана уравнением (6.9).

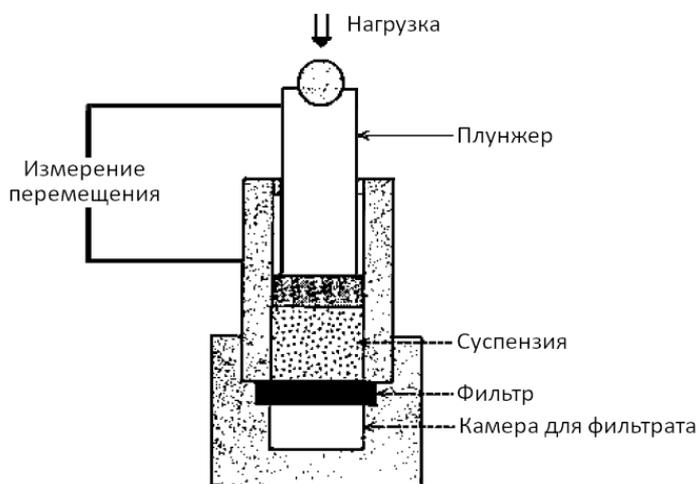


Рисунок 6.36. Схема лабораторной установки литья под давлением

Процесс литья под давлением изучался Феннелли и Ридом [40], и позднее Ланге и Миллером [41]. Так же как и в случае шликерного литья, стабильность суспензии оказывает наибольшее влияние на микроструктуру отливки, полученной методом литья под давлением. Как показано на рисунке 6.37, наиболее высокие значения плотности упаковки достигаются при использовании хорошо диспергированных суспензий, при этом плотность упаковки не изменяется при приложении давления выше  $\sim 0,5$  МПа. Динамические модели упаковки частиц, учитывающие процессы перегруппировки, до сих пор не разработаны. Однако высокие значения плотности упаковки частиц в отливках, полученных с использованием хорошо диспергированных суспензий при приложении такого низкого давления, указывают на то, что силы отталкивания между частицами в суспензии способствуют их перегруппировке при консолидации. При использовании флокулированных суспензий плотность упаковки частиц в отливке зависит от величины приложенного давления, и зависимость относительной плотности от логарифма приложенного давления является практически линейной (аналогично случаю прессования сухих порошков в оснастке).

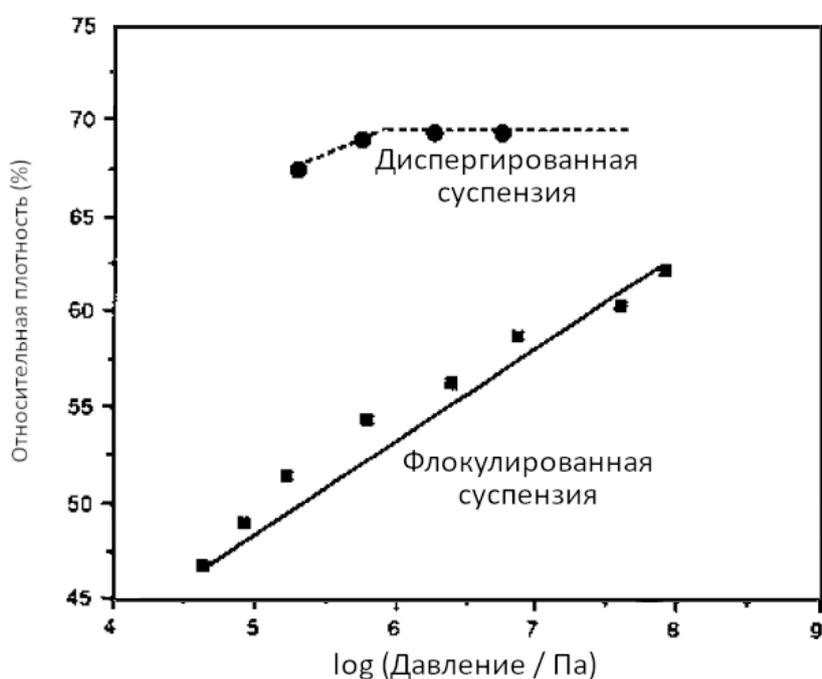


Рисунок 6.37. Зависимость относительной плотности от величины приложенного давления для отливок, полученных из одного и того же порошка  $Al_2O_3$ . Отливки получены из диспергированной (pH = 2) и флокулированной (pH = 8) водной суспензий, содержащей 20 об.% порошка [3]

Получение отливок из технической керамики сопряжено с рядом проблем, возникающих как при использовании диспергированных, так и флокулированных суспензий. При окончании процесса фильтрации, как только остатки суспензии консолидируются, градиент давления в отливке становится равным нулю, и общее приложенное давление начинает передаваться на отливку. При снятии приложенного давления отливка расширяется, происходит упругий возврат за счет накопленной упругой энергии. Однако природа упругого возврата такой отливки отличается от описанного ранее для случая прессования сухих порошков в оснастке. Упругий возврат отливок, полученных литьем под давлением, зависит от времени. Это явление связано с тем, что жидкость (или газ) должна затекать обратно в прессовку для того, чтобы позволить образованной сетке частиц порошка расширяться и снимать накопленную упругую деформацию. Величина упругого возврата нелинейно возрастает с увеличением давления

консолидации и может быть описана соотношением упругих напряжений и деформаций Герца в следующем виде:

$$p = \beta \varepsilon^{3/2}, \quad (6.17)$$

где  $p$  – напряжение,  $\varepsilon$  – деформация,  $\beta$  – константа для данной системы частиц.

Для  $Al_2O_3$  величина упругого возврата может быть достаточно большой (2–3%) при достаточно низких значениях приложенного напряжения (50–100 МПа). Следствием высоких значений упругого возврата является склонность отливки к растрескиванию. Вероятность растрескивания можно уменьшить за счет снижения давления прессования и использования небольшого количества связующего (< 2 мас.%). Такие проблемы отсутствуют при литье под давлением изделий на основе глины, по-видимому, из-за высокой пластичности получаемых отливок.

По сравнению с шликерным литьем, литье под давлением обладает большей производительностью за счет меньших временных затрат на консолидацию отливок и требует меньших производственных площадей. Однако формы для литья под давлением дороги. В настоящее время шликерное литье остается важным методом формования керамики, однако наблюдается тенденция к увеличению использования метода литья под давлением, особенно при изготовлении изделий из субмикронных порошков технической керамики.

### 6.4.2.3. Литье лент

Основные принципы метода литья лент и некоторые аспекты его практического применения описаны в работе [42] и нескольких обзорных статьях [43-46]. В методе литья лент, иногда называемом *методом ракельного ножа*, суспензия распределяется по поверхности (покрытой съемным листом из бумаги или пластика), с помощью пластины, называемой ракельным ножом. В оборудовании для производства длинных лент нож является неподвижным, а поверхность с нанесенной на нее суспензией движется (рисунок 6.38), тогда как в оборудовании для производства коротких лент (в лабораторном оборудовании) нож проводится над неподвижной поверхностью с нанесенной суспензией. Высушивание суспензий происходит за счет испарения растворителя. Полученную гибкую отливку можно хранить на приемных бобинах или снимать и разделять на отрезки нужной длины для последующих операций. Метод литья лент позволяет получать пластины толщиной от 10 мкм до 1 мм. Этапы производства лент из  $Al_2O_3$ , легированного MgO, приведены на рисунке 6.39.

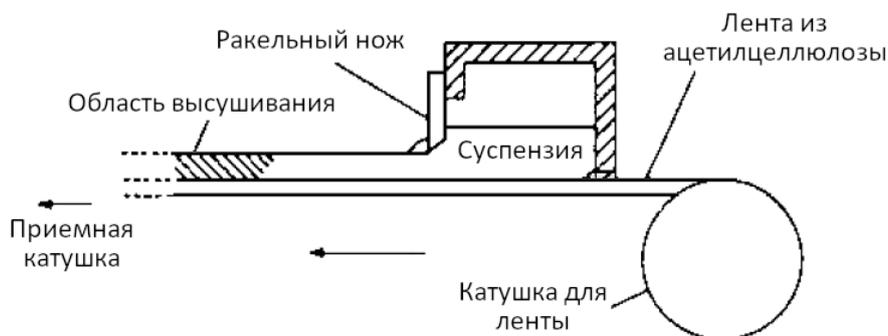


Рисунок 6.38. Схематическое изображение метода литья лент

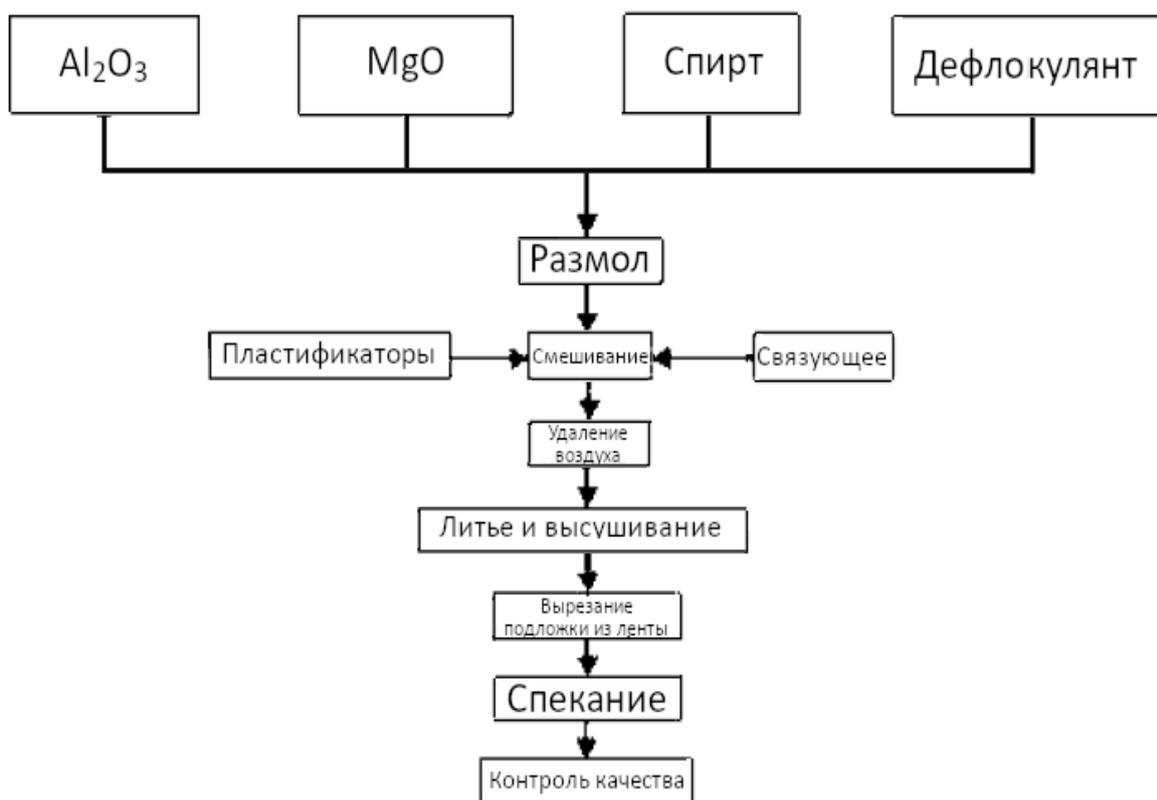


Рисунок 6.39. Схема производства подложек из оксида алюминия методом литья лент

### *Приготовление суспензии*

Приготовление суспензии является ключевым этапом процесса литья лент. Факторы, определяющие выбор растворителя, дисперсанта, связующего, пластификатора и других добавок, были описаны ранее в этой главе. В настоящее время в суспензиях для литья лент в большинстве случаев используются органические растворители, но наблюдается тенденция к использованию суспензий на водной основе. При выборе растворителя также принимается во внимание толщина получаемой ленты и материал поверхности, на которую будет производиться литье. Тонкие ленты отливают из суспензий, содержащих легколетучие растворители (например, ацетон или метилэтилкетон). Ленты большей толщины ( $> 0,25$  мм) необходимо отливать из суспензий, содержащих медленно высыхающие растворители (например, толуол).

Дисперсант является наиболее важной органической добавкой, поскольку приводит к снижению вязкости суспензии, тем самым позволяя использовать суспензии с высокой концентрацией частиц порошка. Поскольку концентрация органических добавок в суспензиях для литья лент является высокой, важным вопросом является выбор оптимальной комбинации связующего и пластификатора. Эта комбинация должна обеспечивать необходимую прочность и гибкость отлитой ленты и легко выгорать на стадии отжига, предшествующей спеканию. Многие органические системы удовлетворяют этому критерию при условии, что отжиг связующего проводится в окислительной атмосфере при достаточно высоких температурах. Однако некоторые керамические системы требуют использования таких комбинаций связующего и пластификатора, которые удаляются только в неокислительной атмосфере. Типичные составы суспензий для литья лент приведены в таблице 6.10.

Примеры составов для литья лент (концентрация указана в вес.%)

Порошок	Растворитель	Связующее	Пластификатор	Дисперсант	Прочие добавки
Неводный состав для использования в окислительной атмосфере					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (59,5) MgO (0,1)	Этанол (8,9) Трихлорэтилен (23,2)	Поливинилбутираль (2,4)	Октилфталат (2,2) Полиэтиленгликоль (2,6)	Рыбий жир (1,0)	-
Неводный состав для использования в окислительной атмосфере					
BaTiO <sub>3</sub> (69,9)	Метилэтилкетон (7,0) Этанол (7,0)	30 вес.% раствор акрила в метилэтилкетоне (9,3)	Полиэтиленгликоль (2,8) Бутилбензилфталат (2,8)	Рыбий жир (0,7)	Гомогенизирующая добавка - циклогексанон (0,5)
Водный состав					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (69,0)	Деионизированная вода (14,4)	Акриловая эмульсия (сшиваемая) (6,9)	Акриловая эмульсия (с низкой T <sub>g</sub> ) (9,0)	Полиакрилат аммония (0,6)	Полиоксиалкилендиам ин (0,1)

### Процесс литья лент

Как показано на рисунке 6.38, ключевым компонентом оборудования для литья лент является узел ракельного ножа. Он состоит из регулируемого ножа, установленного на раме с резервуаром для подачи суспензии. Теоретический анализ поведения потока суспензии во время литья с целью оценки влияния параметров процесса на толщину получаемой ленты проведен в работе [47].

Если предположить, что суспензия представляет собой ньютоновскую жидкость и подается в режиме ламинарного потока (рисунок 6.40), то толщину ленты после высушивания  $h_d$  можно вычислить, используя следующее выражение:

$$h_d = \frac{\alpha\beta}{2} \frac{\rho_w}{\rho_d} h_0 \left( 1 + \frac{h_0^2 \Delta p}{6\eta UL} \right), \quad (6.18)$$

где  $\alpha$  ( $< 1$ ) и  $\beta$  ( $< 1$ ) поправочные коэффициенты,  $\rho_w$  и  $\rho_d$  – плотность суспензии и ленты после высыхания,  $h_0$  – расстояние между ножом и поверхностью, и  $L$  – толщина ножа,

$\Delta p$  – разность давлений (определяемая через разность высот суспензии в резервуаре и на ленте),  $\eta$  – вязкость суспензии,  $U$  – скорость движения ножа относительно поверхности ленты.

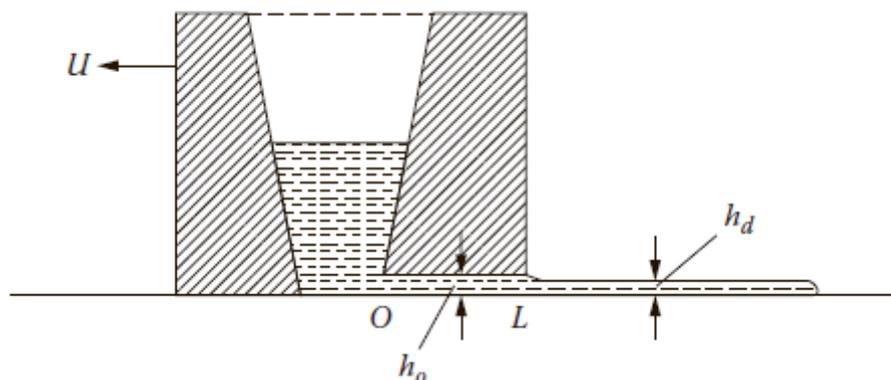


Рисунок 6.40. Схематическое изображение узла ракульного ножа

Если значение второго слагаемого, приведенного в скобках выражения (6.18) много меньше единицы, то толщина ленты после высыхания пропорциональна расстоянию между ножом и поверхностью  $h_0$ . Для  $h_0$  менее  $\sim 200$  мкм это условие может быть выполнено, если параметры  $\eta$ ,  $U$ ,  $L$  и  $\Delta p$  поддерживаются в определенных диапазонах. Большие значения  $h_0$  могут приводить к значительным отклонениям от этого простого соотношения. Отклонение становится более выраженным при малых значениях  $\eta$ ,  $U$  и  $L$ . Нож с острым лезвием (очень малое  $L$ ) непригоден для использования в методе литья лент. Несмотря на то, что в методе литья лент используются ракульные ножи различных форм и конструкций, нож с плоским дном продолжает оставаться довольно эффективным. В случае, когда необходимо поддерживать равномерную толщину ленты на большой длине эффективным приемом является использование двойного ракульного ножа.

На практике скорость производства во многом определяется типом процесса литья: непрерывным или периодическим. Для непрерывного процесса скорость определяется длиной установки для литья, толщиной ленты и склонностью растворителя к испарению. Типичная скорость разлива может варьироваться от 15 см/мин для непрерывного процесса до 50 см/мин для периодического процесса. В качестве несущей поверхности в методе литья лент используются различные материалы, начиная от стеклянных пластин в лабораторных установках (с движущимся ракульным ножом), и заканчивая пластинами из полиэстера в промышленных машинах непрерывного литья. Материал несущей поверхности выбирается исходя из условий ее взаимодействия с выбранной системой растворитель-связующее и тем, насколько хорошо высохшая лента будет отслаиваться.

Высыхание ленты происходит за счет испарения растворителя с ее поверхности, при этом лента прилипает к несущей поверхности, поэтому усадка при высушивании проявляется в виде изменения толщины ленты. Обычно высушенная лента имеет толщину, равную приблизительно половине расстояния между ножом и поверхностью, и состоит приблизительно из 50 об.% керамических частиц, 30 об.% органических добавок и 20 об.% пор. Несмотря на относительно низкую начальную плотность, после отжига связующего лента может достичь практически теоретической плотности. Однако стадия отжига может вызвать значительные трудности из-за большой объемной доли связующего. Описание процесса высушивания гранул и отжига связующего приведено далее в этой главе.

Основные типы дефектов микроструктуры в лентах, полученных литьем, аналогичны описанным ранее дефектам отливок, полученных шликерным литьем. Крупные *пустоты* возникают из-за присутствия пузырьков воздуха в суспензии или из-за быстрого испарения жидкости во время высыхания. Образования пустот можно избежать при надлежащем удалении воздуха из суспензии или путем контроля скорости высыхания. *Разделение* из-за различной скорости осаждения частиц разного размера не является серьезной проблемой, если лента имеет небольшую толщину, скорость высыхания мала или суспензия имеет низкую стабильность. Из-за высокого содержания связующего в суспензии, его выделение на поверхности ленты во время высыхания может привести к появлению градиента плотности упаковки частиц. Разделение частиц или выделение связующего на поверхности ленты вызывает ее коробление (или даже растрескивание) во время спекания. Если частицы порошка в суспензии имеют вытянутую форму, поток под рапельным ножом приводит к появлению *преимущественной ориентации* частиц, совпадающей с направлением потока. Как будет показано далее (Глава 9), этот эффект может быть использован при производстве керамик с преимущественной ориентацией зерен. Однако в электронной промышленности наличие преимущественной ориентации зерен в лентах является нежелательным, поскольку возникающая в результате этого анизотропия усадки при спекании затрудняет получение требуемых малых допусков на размер.

#### **6.4.2.4. Литье гелей**

Литье гелей – относительно новый процесс формования керамических изделий, основанный на идеях, взятых из традиционной керамической технологии и технологии полимеров [48-51]. Этапы процесса литья гелей приведены на рисунке 6.41: суспензия керамических частиц, диспергированных в растворе мономера, выливается в форму, мономер полимеризуется с образованием гелеобразной связывающей фазы (т.е. связующего). Система вынимается из формы еще влажной, высушивается, нагревается для отжига органических добавок и, наконец, спекается.

При литье гелей обычно используют водные растворители (хотя также могут быть использованы и органические растворители), дисперсанты, а также методы приготовления суспензий, аналогичные используемым при традиционном шликерном литье (например, перемешивание в шаровой мельнице). Требуемыми свойствами суспензий являются: устойчивость к флокуляции, высокая концентрация частиц (~ 50 об.%) и низкая вязкость. Ключевым элементом процесса является добавление к раствору органического мономера, образующего прочный гель после полимеризации. Помимо предотвращения разделения или осаждения частиц, гель придает заготовке прочность, позволяющую противостоять капиллярным напряжениям, возникающим во время высушивания, следовательно, методом литья гелей могут быть получены изделия как большой, так и малой толщины. В высушенной отливке, полученной литьем геля содержится всего 2–4 мас.% полимерного связующего, что сопоставимо с количеством органических добавок в заготовках, полученных прессованием гранул или методом шликерного литья. По этой причине стадия отжига связующего в методе литья гелей не является ограничивающей.

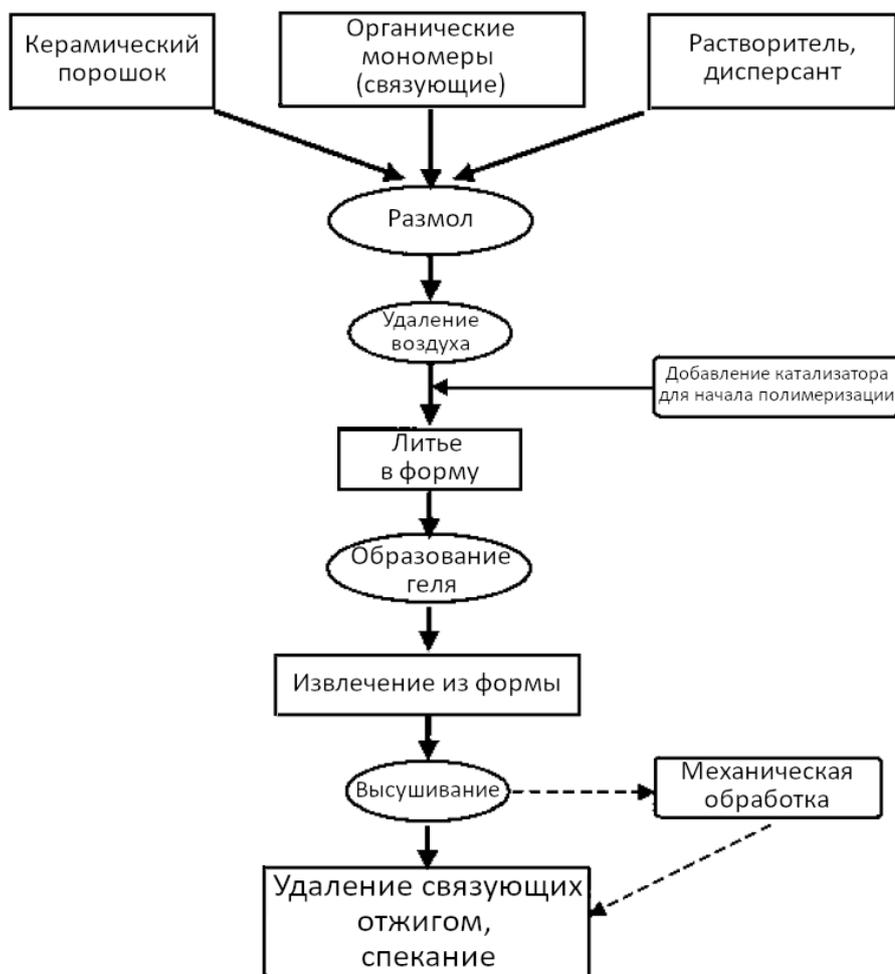


Рисунок 6.41. Схема процесса литья гелей

### *Мономеры и полимеризация*

Раствор мономера состоит из растворителя (обычно воды), мономера, образующего цепь, мономера с разветвлением цепи (сшивкой) и инициатора радикальной полимеризации.

Обычно, в качестве мономера, образующего цепь используют метакриламид (МАМ), гидроксиметакриламид (ГПМА), N-винилпирролидон (НВП) и метоксиполиэтиленгликоль (МПЭГ). Иногда два мономера могут использоваться в комбинации (например, МАМ и НВП или МПЭГ и ГПМА). В качестве агентов, приводящих к образованию сшивок используются метилен-бис-акриламид (МБАМ) и диметакрилат полиэтиленгликоля (ДМПЭГ). В качестве инициатора радикальной полимеризации используют персульфат аммония (ПСА), в качестве катализатора используют тетраметилэтилендиамин (ТЕМЕД).

Выбор системы мономеров зависит от нескольких факторов, таких как реакционная способность системы (включая температуру реакции), прочность, жесткость и вязкость геля, а также прочность и обрабатываемость получаемой отливки. Одной из систем, используемой для нескольких керамических материалов является МАМ–МБАМ в которой общая концентрация мономера в растворе составляет 10–20 мас.%, а отношение МАМ к МБАМ составляет 2–6. Другой системой является МАМ–ДМПЭГ, в которой концентрация мономера также составляет 10–20 мас.%, но соотношение МАМ и ДМПЭГ

составляет 1–3. Примеры составов, используемых для литья гелей приведены в таблице 6.11.

Формирование геля происходит в две стадии: инициирования и полимеризации. На стадии инициирования вязкость суспензии не изменяется, тепло не выделяется. После добавления инициатора при комнатной температуре остается некоторое время (30–120 мин), в течение которого необходимо удалить воздух из суспензии и заполнить форму. Стадия полимеризации часто проводится при повышенной температуре (40–80 °С), высокая скорость реакции приводит к образованию геля за короткое время. Поскольку реакция полимеризации является экзотермической, ее кинетику можно отслеживать путем измерения температуры системы.

Таблица 6.11

Примеры составов для литья гелей [50, 51]

Керамический порошок <sup>а</sup>	Дисперсант	Раствор мономеров <sup>в</sup>	Инициатор
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Полиакрилат аммония <sup>б</sup>	МAM–МБАМ или МAM–ДМПЭГ	ПСА / ТЕМЕД
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Полиакриловая кислота	МAM–МБАМ или МAM–ДМПЭГ	ПСА / ТЕМЕД
SiC	Гидроксид тетраметиламмония (pH > 11)	МAM–МБАМ или МAM–ДМПЭГ	ПСА / ТЕМЕД

<sup>а</sup> Приблизительно 50 об.%;

<sup>б</sup> Приблизительно 0,5 – 2 об.%;

<sup>в</sup> Приблизительно 50 об.% (концентрация мономера в растворе = 10–20 вес.%); отношение МAM–МБАМ = 2-6; отношение МAM–ДМПЭГ = 1–3.

#### *Материалы форм для литья гелей*

Традиционными материалами форм для литья гелей являются алюминий, стекло, поливинилхлорид, полистирол и полиэтилен. Формы из алюминия и особенно из анодированного алюминия широко используются в производстве, а формы из стекла и полимерных материалов используются в основном в лабораторных условиях. Компоненты, входящие в состав гелей, могут вступать в реакцию с поверхностью форм, поэтому формы часто покрывают антиадгезионными составами.

#### **6.4.2.5. Электрофоретическое осаждение**

Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) схематически изображен на рисунке 6.42. Постоянное электрическое поле заставляет заряженные частицы в коллоидной суспензии двигаться к противоположно заряженному электроду и оседать на нем. Процесс ЭФО является комбинацией процессов электрофореза (описанного в Главе 4) и осаждения частиц на электроде. Для получения методом ЭФО порошковой заготовки с высокой плотностью упаковки частиц требуется стабильная суспензия. Агломерированные частицы в нестабильной суспензии образуют заготовку с низкой плотностью. Поэтому для понимания принципов ЭФО необходимо также понимание коллоидных взаимодействий в суспензиях (описанных в Главе 4).

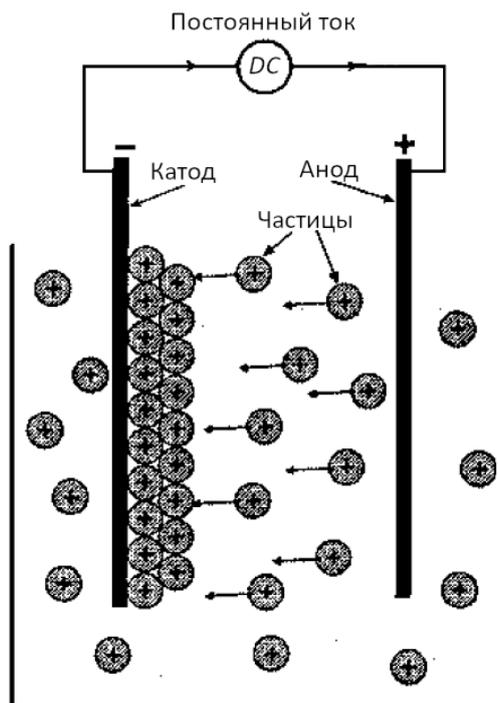


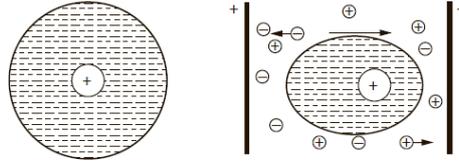
Рисунок 6.42. Схематическое изображение ячейки для электрофоретического осаждения

В обзоре, посвященном ЭФО [52], обсуждаются механизмы и кинетика процесса осаждения, а также содержится подробный список работ, описывающих практическое применение метода ЭФО в керамической технологии. ЭФО является простым методом формования, имеющим дополнительное преимущество по управляемости процессом, поскольку скорость и область осаждения регулируются электрическим током. Этот метод наиболее пригоден для нанесения покрытий и получения тонких изделий.

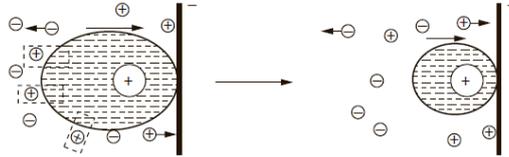
#### *Кинетика и механизмы осаждения*

Несмотря на то, что процесс электрофореза хорошо изучен, вопрос о механизме осаждения частиц порошка на электроде продолжает оставаться спорным. Объяснение, данное в работе [52], схематически изображено на рисунке 6.43. Когда положительно заряженная частица оксида с окружающим ее двойным слоем противоионов (*лиосферой*) движется по направлению к катоду в ячейке ЭФО, электрическое поле, связанное с движением заряженной частицы через жидкость, вызывает искажение оболочки двойного слоя: оболочка становится тоньше в передней области (перед частицей) и толще в области позади частицы. По сравнению с частицей, находящейся вдали от электрода,  $\zeta$ -потенциал движущейся частицы больше для передней полусферы и меньше для задней полусферы. Катионы в жидкости также движутся к катоду с положительно заряженными частицами. Противоионы, находящиеся в задней области лиосферы имеют тенденцию к взаимодействию с окружающими их катионами, что приводит к истончению двойного слоя на задней поверхности частицы. Следующая частица, подходящая к электроду и имеющая тонкий двойной слой вокруг передней поверхности, может подойти достаточно близко к первой частице, в результате в системе частиц начнут преобладать силы притяжения Ван-дер-Ваальса. Результатом такого взаимодействия является коагуляция и осаждение частиц на электроде.

Искажение оболочки двойного электрического слоя



Локальное истончение двойного электрического слоя



Коагуляция

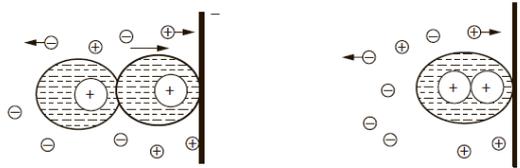


Рисунок 6.43. Схематическое изображение процесса электрофоретического осаждения по механизму искажения и истончения лиосферы [52]

Информация о кинетике процесса ЭФО необходима для осуществления контроля толщины осаждаемого слоя. Существует два режима осаждения. При ЭФО в условиях постоянного напряжения напряжение между электродами поддерживается постоянным. Поскольку для осаждения требуется более сильное электрическое поле, чем для электрофореза, то по мере увеличения толщины осажденного слоя (и, следовательно, электрического сопротивления) напряженность электрического поля снижается. Движение частиц и, следовательно, скорость осаждения уменьшается. При ЭФО в условиях постоянного тока электрическое поле поддерживается постоянным за счет увеличения общей разности потенциалов между электродами, поэтому проблема ограничения толщины осаждаемого слоя, характерная для ЭФО в условиях постоянного напряжения, исключается.

Предполагая, что суспензия однородна и изменение концентрации частиц происходит только за счет ЭФО, масса частиц  $m$ , осажденных на электроде, будет равна массе частиц, удаленных из суспензии, следовательно:

$$\frac{dm}{dt} = AvC, \quad (6.19)$$

где  $A$  – площадь электрода,  $v$  – скорость движения частиц,  $C$  – концентрация частиц в суспензии,  $t$  – время осаждения.

В концентрированной суспензии скорость движения частиц определяется уравнением Гельмгольца-Смолуховского (Глава 4):

$$v = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta}, \quad (6.20)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая постоянная жидкости,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\zeta$  – дзета-потенциал частиц,  $E$  – напряженность приложенного электрического поля,  $\eta$  – вязкость жидкости.

Если начальная масса частиц в суспензии равна  $m_0$ , тогда:

$$m = m_0 - VC, \quad (6.21)$$

где  $V$  – объем суспензии.

Объединяя уравнения (6.19) и (6.20) с учетом граничного условия уравнения (6.21) получим:

$$m = m_0(1 - e^{-\alpha t}) \quad (6.22)$$

$$\frac{dm}{dt} = m_0 \alpha e^{-\alpha t}, \quad (6.23)$$

где  $\alpha = Av/V$ .

Согласно уравнению (6.23), скорость осаждения экспоненциально уменьшается со временем и контролируется параметром  $\alpha$ .

### 6.4.3. Пластические методы формования

Пластическая деформация смеси порошка и добавок используется в нескольких методах формования керамик. Метод *экструзии* влажной глинисто-водной смеси широко применяется в традиционной керамической технологии для формования изделий, имеющих постоянное поперечное сечение (например, сплошных и полых цилиндров, плитки и кирпича). Этот метод также используется для формования некоторых технических оксидных керамик (например, подложек катализаторов, трубок конденсаторов и изоляторов). Относительно новым методом является повторяющаяся ко-экструзия термопластичного полимера, наполненного частицами порошка для получения текстурированных микроструктур или изделий со структурными особенностями малого размера. *Инжекционное литье* керамико-полимерной смеси является потенциально полезным методом для массового производства небольших керамических изделий сложной формы. Однако этот метод пока еще не нашел широкого применения из-за двух факторов:

1. Высокая стоимость оснастки по сравнению с другими распространенными методами формования.

2. Необходимость удаления перед спеканием большой объемной доли связующего (ограничивающий фактор при производстве изделий толщиной более  $\sim 1$  см).

Применение методов экструзии и инжекционного литья для формования керамических порошков значительно расширилось благодаря принципам и технологиям, разработанным в технологии производства пластмасс. Например, для формования применяются те же экструдеры и формовочные машины, но с некоторыми модификациями, например, с упрочненными контактными поверхностями.

Для успешной реализации метода пластического формования необходимо соблюдение двух основных требований:

1. Для получения изделия желаемой формы смесь должна пластически течь (при приложении давления выше определенного предела текучести).

2. Формованное изделие должно быть достаточно прочным, чтобы противостоять деформации под действием силы тяжести или нагрузок, связанных с перемещением изделия при технологических операциях.

В выполнении этих требований важную роль играет выбор добавок и состава смеси.

### 6.4.3.1. Экструзия

При экструзии порошковую смесь в виде густой пасты уплотняют и придают ей форму, проталкивая через сопло поршневого экструдера или экструдера с шнековой подачей [53]. Поршневой экструдер имеет простую конструкцию и состоит из цилиндра, поршня и матрицы (формы). Как показано на рисунке 6.44, шнековый экструдер, напротив, является сложным, и значительное внимание при его конструировании уделяется цилиндру и шнеку [54]. Шнек должен смешивать порошок и другие добавки в однородную массу и создавать давление, достаточное для транспортировки смеси, преодолевая сопротивление матрицы. Формование экструдированной заготовки осуществляется головной частью шнека экструдера и матрицей. Головная часть шнека экструдера изменяет направление потока смеси с вращательного, производимого шнеком, на осевой, что приводит к экструзии и формированию равномерного потока смеси в матрицу. Для осуществления проталкивания смеси через экструдер, матрица должна иметь необходимое поперечное сечение, обеспечивать равномерность потока смеси по всему поперечному сечению и иметь гладкую поверхность.

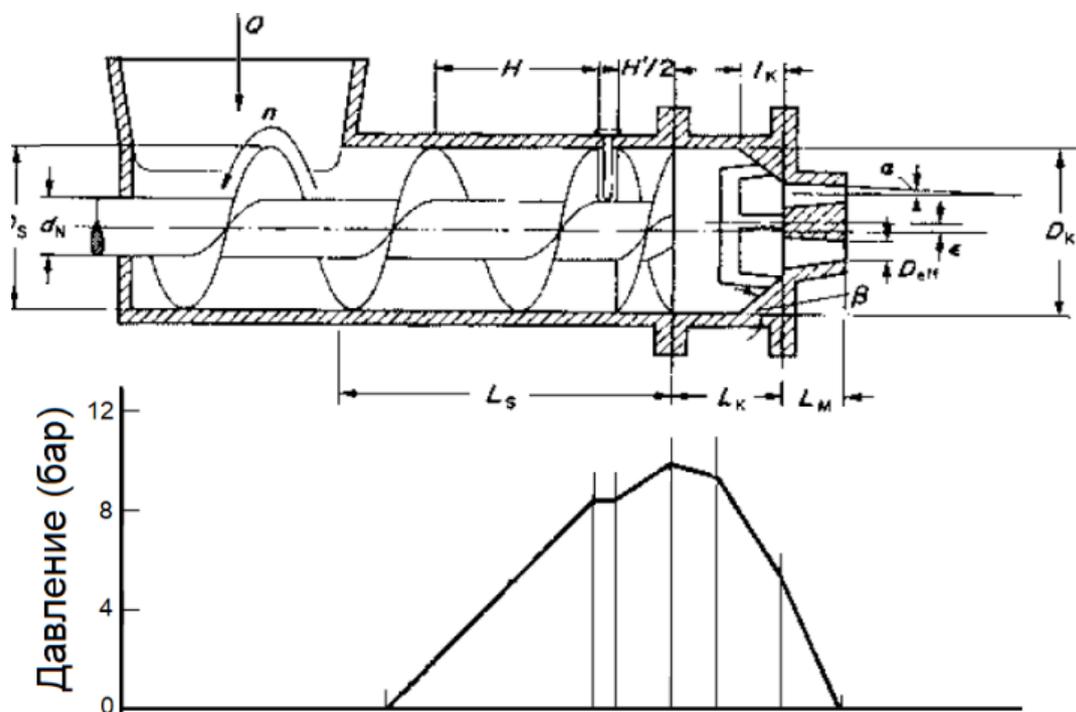


Рисунок 6.44. Изменение величины давления вдоль оси экструдера [54]

Основными подходами для достижения необходимых пластических свойств порошковой смеси являются: (1) управление характеристиками системы порошок-вода, обычно используемое для глин, и (2) добавление к порошку раствора связующего, обычно используемое для технических керамик. Глина приобретает необходимые пластические характеристики при добавлении воды (15–30 мас.% в зависимости от типа глины). Пластичность глины определяется: (1) появлением взаимодействия между заряженными поверхностями частиц (структура «карточного домика», описанная в Главе 4) и (2) эффектом поверхностного натяжения, обусловленного наличием воды между частицами порошка. Появление поверхностного заряда и наличие поверхностного натяжения при добавлении воды не приводят к появлению пластичности крупнозернистых керамических порошков. Однако, некоторая степень пластичности может быть достигнута путем добавления к крупнозернистому порошку частиц мелкозернистого порошка (например, глины или бёмита) при условии их химической совместимости.

Порошки технических керамик при смешивании с водой не приобретают желаемых пластических характеристик, присущих глинисто-водным смесям. По этой причине их смешивают с вязким раствором, содержащим несколько массовых процентов органического связующего. Растворителем обычно является вода, но также могут быть использованы неводные растворители (например, спирты, уайт-спирит, и т.д.). Поскольку экструдированное изделие также должно иметь достаточную прочность, связующее выбирается среднего или высокого класса вязкости, например, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, полиакриламиды или поливиниловый спирт. Метилцеллюлоза подвергается *термическому гелеобразованию*, что дает значительные преимущества при экструзии керамик [55].

Примеры составов, используемых при экструзии, приведены в таблице 6.12. Для водных систем часто используют небольшие количества добавок (таких как  $MgCl_2$ ,  $AlCl_3$  или  $MgSO_4$ ) для флокуляции. Кроме того, для уменьшения трения порошковой смеси о стенку матрицы используют смазочные материалы (например, стеараты, силиконы или нефтяные масла).

Таблица 6.12

### Примеры составов для экструзии

Фарфор / фаянс		Оксид алюминия	
Материал	Концентрация (об. %)	Материал	Концентрация (об. %)
Каолин	16	Оксид алюминия	45-50
Шариковая глина	16	Вода	40-45
Кварц	16	Полиакрилат аммония (дисперсант)	1-2
Полевой шпат	16	Метилцеллюлоза (связующее)	5
Вода	36	Глицерин (пластификатор)	1
$CaCl_2$ (флокулянт)	< 1	Стеарат аммония (смазка)	1

### Процесс экструдирования

Схема организации потока подаваемого через экструдер материала влияет на качество сформованного изделия. Реологическое поведение концентрированных керамических суспензий можно разделить на четыре типа: идеальную пластичность, пластичность Бингама, сдвиговое утолщение и сдвиговое утонение (см. Главу 4). Пластичность Бингама хорошо описана и является полезным приближением для теоретического анализа [56, 57]. Характерной особенностью профиля скорости при экструзии является наличие *дифференцированного потока* с центральной пробкой (рисунок 6.45). В центральной пробке скорость потока постоянна и не зависит от радиуса экструдера. Скорость потока в области, расположенной между центральной пробкой и внутренней стенкой экструдера, уменьшается с увеличением его радиуса. В более экстремальных условиях может возникнуть *проскальзывающий поток* или *полный пориновый поток*, при котором скорость движения материала через экструдер не зависит от его радиуса.

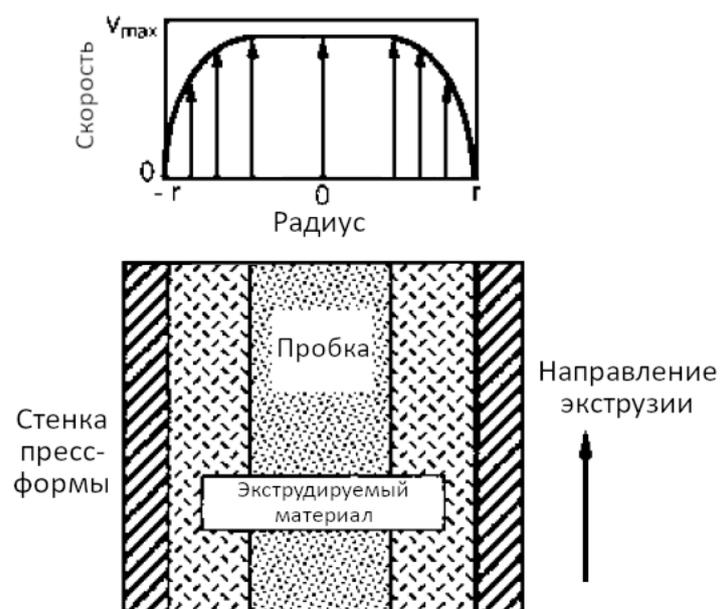


Рисунок 6.45. Дифференцированный поток с центральной пробкой, обычно наблюдаемый при экструзии

#### Дефекты, возникающие при экструзии

В экструдированном образце могут присутствовать самые разные дефекты [58]. Общими *макроскопическими дефектами* являются расслоение, надрывы и сегрегация (рисунок 6.46). Расслоением называют трещины, формирующие некоторый узор, или имеющие некоторую ориентацию (особенно в экструдере с шнековой подачей) из-за неполного прилегания формовочной смеси к оси шнека. Надрывы представляют собой поверхностные трещины, образующиеся при выходе формованного изделия из матрицы. Их образование вызвано плохой конструкцией матрицы или низкой пластичностью смеси. Сегрегация представляет собой разделение жидкой и твердой фаз формовочной смеси во время экструзии и часто связана с плохим перемешиванием. Также могут присутствовать *микроскопические дефекты*, такие как поры (вызванные захватом воздуха смесью) и включения (связанные с наличием загрязнений формовочной смеси).

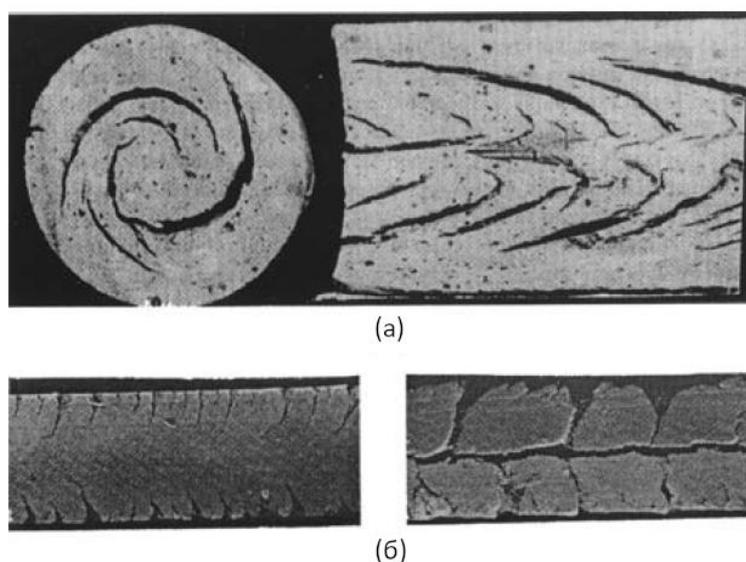


Рисунок 6.46. Изображения характерных дефектов, возникающих при экструзии: (а) трещины расслоения в поперечном (слева) и продольном (справа) сечении, (б) надрывы [58]

### 6.4.3.2. Ко-экструзия

Метод многократной совместной экструзии термопластичного полимера с порошковым наполнителем используется для формирования керамик с текстурированной микроструктурой [59] или изделий со структурными особенностями малого размера [60]. Схематическое изображение метода представлено на рисунке 6.47. Смеси керамических частиц (например,  $Al_2O_3$ ), термопластичного полимера (например, этиленвинилацетата) и технологической добавки (например, полиэтиленгликоля с низкой молекулярной массой в качестве пластификатора), содержащей ~ 50 об.% частиц, придается форма стержня (питающий стержень) с требуемым расположением керамической фазы. Формование проводится путем экструзии в поршневом экструдере или путем ламинирования. Последующая экструзия питающего стержня проводится в поршневом экструдере при температурах, лежащих в диапазоне 100–150 °С, через матрицу с меньшим поперечным сечением (например, в 5 раз меньше исходного) и с соответствующим уменьшением масштаба конструктивных особенностей. Материал, полученный после экструзии, разделяется на отрезки определенной длины и повторно собирается в новый питающий стержень. После многократной экструзии получается образец с конструктивными особенностями малого размера.

Необходимым условием успешной совместной экструзии является контроль реологических свойств исходного материала и параметров экструзии. После окончательной экструзии полученный материал нагревается для разложения связующего и других добавок и спекается до получения конечного изделия.

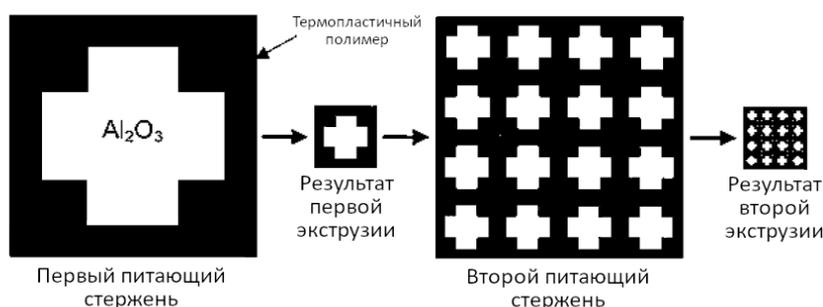


Рисунок 6.47. Схематическое изображение получения изделий с конструктивными особенностями малого размера методом многократной ко-экструзии

### 6.4.3.3. Инжекционное литье

Основные принципы и примеры практического использования метода инжекционного литья металлов и керамик приведены работах [61, 62]. Этой теме также посвящены несколько обзорных статей [63–65]. Производство керамических изделий методом инжекционного литья состоит из следующих этапов: выбора порошка и связующего; смешивания порошка и связующего, получения однородной смеси в гранулированном виде, инжекционного литья заготовки, удаления связующего (отжига) при относительно низких температурах и, наконец, спекания при более высоких температурах для получения плотного конечного изделия. Этап удаления связующего включает в себя особенности, являющиеся общими для других методов формования (например, литья лент) и будет подробно рассмотрен далее в этой главе. В этом разделе будут рассмотрены ключевые особенности, связанные с выбором порошка и связующего, подготовкой смеси и проведением инжекционного литья.

#### *Особенности выбора порошка*

Когда этап формования рассматривается в сочетании с другими этапами производства керамических изделий, такими как удаление связующего и спекание,

рекомендуемые характеристики порошка для инъекционного литья, как правило, не отличаются от описанных в Главе 2. Небольшой *размер частиц* порошка благоприятен для сохранения формы изделия во время удаления связующего и для облегчения спекания. Однако, вязкость такой смеси (порошок-связующее) выше, и удаление связующего из формованного изделия происходит медленнее, чем при использовании порошков с крупными частицами. Широкое *распределение частиц по размерам* обеспечивает более высокую плотность упаковки, более высокую прочность заготовки и меньшую усадку во время спекания. С другой стороны, скорость удаления связующего в такой системе ниже, кроме того, возрастает склонность к разделению частиц, а процесс эволюции микроструктуры во время спекания идет неоднородно. Сферическая (или равноосная) *форма* частиц приводит к получению более высокой плотности упаковки, меньшей вязкости смеси порошок-связующее и улучшенной текучести во время формования, но также дает более низкую прочность заготовки и приводит к большой деформации (усадке) во время удаления связующего. Для инъекционного литья керамик в большинстве случаев подходит не агломерированный порошок, состоящий из равноосных частиц со средним размером менее 10 мкм (с узким или широким распределением частиц по размерам) с плотностью случайно упаковки более ~ 60%.

### *Связующее*

Несмотря на то, что связующее выполняет роль временного компонента в общем процессе изготовления керамического изделия, его тщательный выбор имеет ключевое значение в методе инъекционного литья. Связующее должно обеспечивать получение требуемых реологических свойств смеси для того, чтобы порошку можно было придать желаемую форму, после чего связующее необходимо полностью удалить из изделия перед спеканием (без нарушения упаковки частиц или какой-либо химической реакции с порошком). Следовательно, хорошее связующее должно обладать некоторыми оптимальными реологическими и химическими свойствами, а также свойствами, обеспечивающими его полное удаление при отжиге. Кроме того, связующее должно соответствовать некоторым производственными характеристикам, таким как экологическая безопасность и невысокая стоимость.

Одно связующее не может обеспечить всех желаемых характеристик и на практике обычно используются смеси, состоящие по меньшей мере из трех компонентов: основного связующего, вспомогательного связующего и технологической добавки. *Основное связующее* контролирует реологию смеси во время инъекционного литья с целью получения заготовки без дефектов, а также контролирует прочность заготовки и кинетику удаления связующего. *Вспомогательное связующее* используется для изменения текучести смеси с целью улучшения заполнения формы. Оно также может дать преимущества на стадии удаления связующего за счет расширения диапазона условий, в которых связующее удаляется. Удаление вспомогательного связующего (путем растворения или пиролиза) создает в заготовке сеть пор, через которые затем удаляются продукты разложения основного связующего. Технологическая добавка может включать в себя небольшие концентрации пластификатора для снижения температуры стеклования термопластичных связующих, поверхностно-активных веществ для улучшения смачивания между поверхностями частиц и расплавом полимера, смазки для снижения трения между частицами порошка и трения между порошком и стенкой формы.

Для инъекционного литья керамик используются смеси связующих, которые могут быть разделены на пять типов в зависимости от состава фазы основного связующего: (1) термопластичные соединения, (2) терморезактивные соединения, (3) системы на водной основе, (4) системы, образующие гель и (5) неорганические соединения. Наиболее широко используемым и изученным из них является тип термопластичных соединений. Он включает в себя большинство коммерчески доступных полимеров, таких как полистирол, полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и полиметилметакрилат. Примеры материалов, используемых в составе термопластичных связующих приведены в таблице 6.13.

**Термопластичные соединения, используемые  
в качестве связующих при инъекционном литье керамик**

Основное связующее	Вспомогательное связующее	Пластификатор	Прочие добавки
Полипропилен	Микрокристаллический воск	Диметилфталат	Стеариновая кислота
Полиэтилен	Парафин	Диэтилфталат	Олеиновая кислота
Полистирол	Карнаубский воск	Дибутилфталат	Рыбий жир
Поливинилацетат		Диоктилфталат	Органосиланы
Полиметилметакрилат			Органотитанат

#### *Смешивание порошка и связующего*

Оптимальное соотношение между порошком и связующим в смеси является ключевым параметром, определяющим результат инъекционного литья. Малое содержание связующего приводит к получению смеси высокой вязкости и образованию воздушных карманов при литье. С другой стороны, большое содержание связующего приводит к появлению микроструктурных неоднородностей в формованном изделии и к его резкой усадке (оседанию) на стадии отжига связующего.

Если  $f_m$  – максимальная плотность упаковки частиц, определяемая как объемная доля, при которой частицы соприкасаются так, что поток между ними невозможен, то фактическая объемная доля частиц  $f$ , используемая при инъекционном литье на 5–10 об.% ниже, чем  $f_m$ . Остальная часть смеси состоит из связующего и других добавок. Это означает, что в случае хорошо диспергированного порошка, частицы во время инъекционного литья отделены от своих соседей тонким слоем полимера (толщиной ~ 50 нм), что обеспечивает текучесть смеси. Объемная доля частиц  $f$  зависит от распределения частиц по размерам, формы частиц, а для частиц мельче ~ 1 мкм – от размера частиц. Для равноосных частиц размером более ~1 мкм значение  $f$  лежит в диапазоне 0,60–0,75.

Оптимальную объемную долю порошка в связующем оценивают путем измерения вязкости с использованием капиллярного реометра в диапазоне условий, близких к условиям формования. Данные по относительной вязкости (вязкости смеси, деленной на вязкость ненаполненного полимера) в зависимости от концентрации частиц могут быть получены из следующего соотношения [66]:

$$\eta_r = \left( \frac{1 - 0,25f/f_m}{1 - f/f_m} \right)^2. \quad (6.24)$$

Неоднородное перемешивание и неполное разрушение агломератов порошка оказывают влияние на вязкость смеси и создают серьезные проблемы на стадии литья. Использование мощных смесителей помогает избавиться от остаточной агломерации во время смешивания. После смешивания охлажденная смесь проходит через режущую мельницу, где она превращается в гранулы (несколько миллиметров в диаметре), представляющие собой исходное сырье для инъекционного литья. Примеры составов сырья для инъекционного литья приведены в таблице 6.14.

По сравнению с инъекционным литьем пластмасс, контроль процесса литья керамик является более сложной задачей из-за более высоких значений плотности, вязкости, теплопроводности и модуля упругости полимеров, наполненных керамическим порошком. Более высокое значение модуля упругости и более высокая скорость охлаждения (из-за высокой теплопроводности) в сочетании с пониженной трещиностойкостью наполненного керамическим порошком полимера означает, что формованное изделие склонно к растрескиванию из-за остаточных напряжений, возникающих в процессе отверждения при охлаждении. Для оптимизации условий литья

предпринимаются попытки моделирования остаточных напряжений, но на практике чаще используют метод системного перебора параметров процесса.

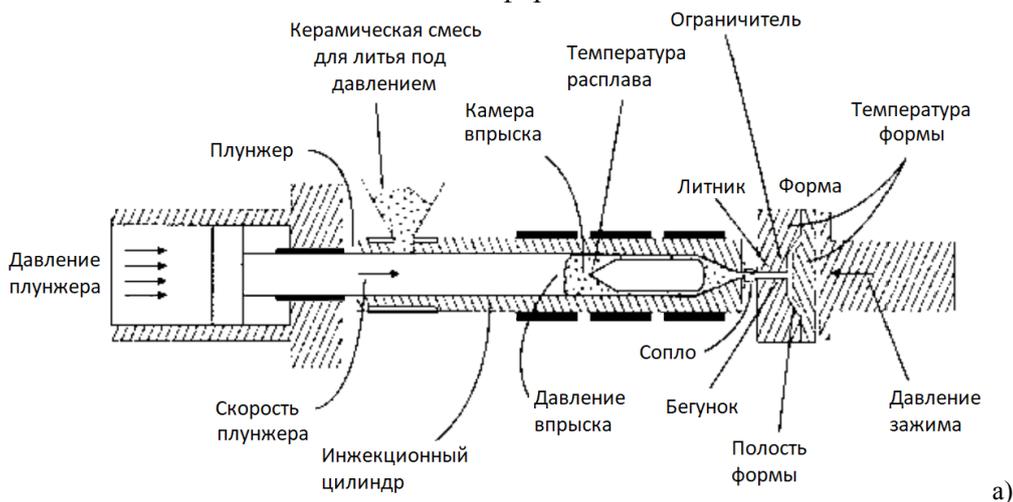
Таблица 6.14

**Два примера составов сырья для инъекционного литья керамик**

Компонент	Концентрация (вес. %)	
	Порошок	1 мкм Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (85)
Основное связующее	Парафин (14)	Полипропилен (12)
Вспомогательное связующее	-	Микрокристаллический воск (4)
Прочие добавки	Олеиновая кислота (1)	Стеариновая кислота (2)

*Инжекционное литье*

На рисунке 6.48 представлен принцип работы установки для инъекционного литья (термопластавтомата) и некоторые параметры, влияющие на его работу. Сырье в виде гранул подается в установку, транспортируется шнеком или плунжером в инъекционную камеру, где нагревается до образования вязкой массы, а затем выдавливается в полость формы. После заполнения полости, форма охлаждается, и полученная заготовка извлекается. Как видно из рисунка 6.48б, один технологический параметр может оказывать влияние более чем на один параметр процесса литья. Это, в сочетании с большим количеством переменных, делает оптимизацию процесса литья сложной задачей. Инжекционное литье наиболее применимо для формования небольших изделий сложной формы.



Основной параметр процесса	Технологический параметр
Температура материала	Температура плавления Давление в инъекционной камере Скорость перемещения плунжера Геометрия формы Температура формы
Скорость потока	Скорость перемещения плунжера Геометрия формы Давление в инъекционной камере
Давление в полости формы	Давление в инъекционной камере Температура плавления Скорость перемещения плунжера Геометрия формы
Скорость охлаждения	Температура плавления Температура формы

Рисунок 6.48. (а) Схематическое изображение плунжерной установки для инъекционного литья с указанием основных параметров. (б) Связь основных параметров инъекционного литья с технологическими параметрами установки [65]

#### 6.4.4. Аддитивные методы формования

Термин аддитивное производство используется для описания технологий, позволяющих получать изделия сложной геометрической формы с помощью файла автоматизированного проектирования<sup>58</sup> без использования традиционных инструментов, таких как литевые формы. На ряду с этим термином также используются другие термины, такие как: *быстрое прототипирование*, *настоельное производство* и *послойное производство*. За прошедшие 10-15 лет произошло значительное развитие аддитивных технологий и расширение области их применения.

Аддитивные технологии не стремятся вытеснить традиционные производственные технологии<sup>59</sup>. Основным преимуществом аддитивных технологий является возможность быстрого изготовления прототипа изделия (который будет впоследствии скопирован в промышленном производстве), оценки его дизайна, проведения предварительных испытаний, оценки возможности улучшения производственного процесса. Ключевым преимуществом аддитивных технологий является послойное осаждение материала только там, где это необходимо, что обеспечивает существенные преимущества при производстве небольших изделий сложной формы с уникальными конструкционными особенностями, изготовление которых не может быть выполнено с помощью других методов формования.

Базовый подход, используемый при аддитивном производстве приведен на рисунке 6.49. Прототип моделируется в системе автоматизированного проектирования (САПР). Полученная модель преобразуется в формат, анализируемый компьютером, в результате чего модель разбивается на совокупность поперечных сечений. Прототип создается путем последовательного воссоздания поперечных сечений на этапе автоматизированного производства с использованием подходящего оборудования и материалов.

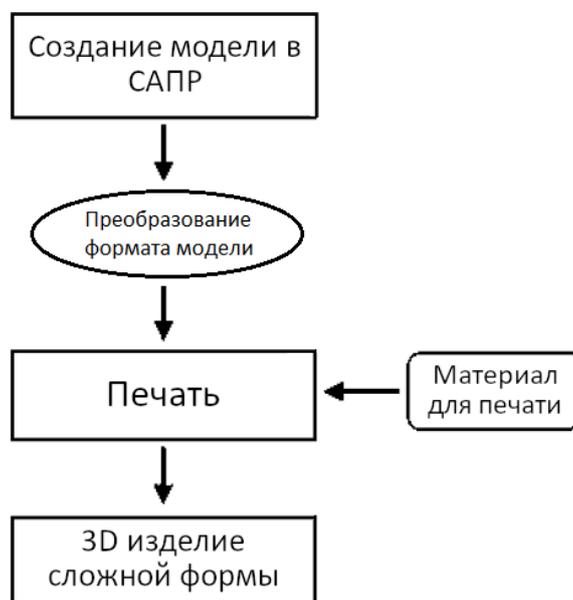


Рисунок 6.49. Базовый подход, используемый при аддитивном производстве

К аддитивным технологиям относится широкий спектр методов, использующих жидкости, порошки и тонкие ленты (ламинаты). Основные особенности таких методов и информация о коммерчески доступном оборудовании для их реализации приведена в

<sup>58</sup> В иностранной литературе используется термин computer-aided design – CAD (прим.ред.)

<sup>59</sup> В настоящее время аддитивные технологии вытесняют традиционные производственные технологии (прим.ред.).

работах [67, 68]. Наиболее проработанными методами являются: (1) стереолитография, (2) метод ламинирования<sup>60</sup>, (3) метод наплавления<sup>61</sup> и (4) селективное лазерное спекание<sup>62</sup>. Эти методы использовались для изготовления изделий из пластика, но в последние несколько лет они быстро распространились на производство керамических (и металлических) изделий. Также используются и другие методы, основанные на струйной печати и экструзии высококонцентрированных суспензий. Последние достижения в применении этих методов описаны в работах [69, 70].

Применительно к керамике аддитивные технологии предоставляют собой методы формирования изделия сложной формы из традиционно используемых исходных материалов, таких как концентрированные суспензии, порошки и полимеры, наполненные частицами порошка. По этой причине многие из вопросов (таких как влияние плотности упаковки частиц, состав полимерных добавок, механизм коллоидного взаимодействия и реологическое поведение), обсуждавшиеся ранее для традиционных методов формования применимы и к аддитивным методам получения керамик. Общими вопросами также являются высушивание и удаление связующего, подробному рассмотрению которых будет уделено внимание ниже.

#### 6.4.4.1. Стереолитография

Схематическое изображение метода стереолитографии приведено на рисунке 6.50. Лазерный луч сканирует поверхность суспензии (высокая концентрация керамических частиц в растворе мономера), мономер отверждается с образованием полимерного слоя, связывающего частицы порошка вместе. Когда формирование первого слоя завершено, платформа опускается на глубину, равную толщине слоя, и суспензия натекает поверх первого слоя. Лазер вновь сканирует поверхность суспензии и происходит формирование второго слоя. Процесс повторяется до тех пор, пока изделие не будет готово. Керамические изделия получают после удаления связующего и спекания [71].

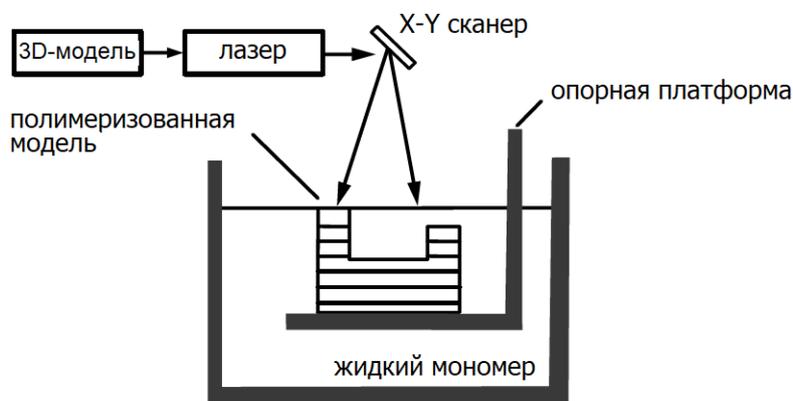


Рисунок 6.50. Схематическое изображение установки для стереолитографии

Если целью процесса изготовления является получение плотного керамического изделия, то полученная заготовка и исходная суспензия должны обладать характеристиками, рассмотренными ранее при описании методов литья: например, суспензия должна иметь высокую концентрацию частиц порошка ( $\geq 50$  об. %) для получения высокой плотности упаковки частиц в заготовке и должна иметь низкую вязкость для облегчения течения во время процесса стереолитографии. Таким образом,

<sup>60</sup> В иностранной литературе используется термин laminated object manufacturing – LOM (прим.ред.)

<sup>61</sup> В иностранной литературе используется термин fused deposition modeling – FDM (прим.ред.)

<sup>62</sup> В иностранной литературе используется термин selected laser sintering – SLS (прим.ред.)

важным является вопрос выбора раствора мономеров с низкой вязкостью и дисперсанта для контроля коллоидных взаимодействий между частицами. Глубина отверждения слоя при стереолитографии также является важным параметром. При имеющимся в настоящее время оборудовании для успешного формирования и соединения слоев толщина каждого слоя должна быть равна 100–200 мкм. Присутствие керамических частиц в растворе мономера усиливает рассеяние фотонов и приводит к уменьшению средней длины пробега фотонов через раствор. Таким образом, для достижения требуемой толщины слоя важно максимальное увеличение глубины отверждения раствора мономера (например, за счет использования соответствующих мономеров и фотоинициаторов).

#### 6.4.4.2. Метод ламинирования

При изготовлении объектов методом ламинирования тонкие листы керамического материала последовательно соединяются друг с другом, после чего вырезаются лазером в соответствии с компьютерной моделью (рисунок 6.51). Модифицированная форма метода, называемая *автоматизированным производством ламинированных технических материалов*, была разработана для производства изделий сложной формы непосредственно из керамики, полученной литьем лент [72]. В этом методе отдельные кусочки с помощью лазера вырезаются из керамики, полученной методом литья лент, и складываются в «стопку», формирующую изделие. Далее проводится отжиг связующего и последующее спекание.

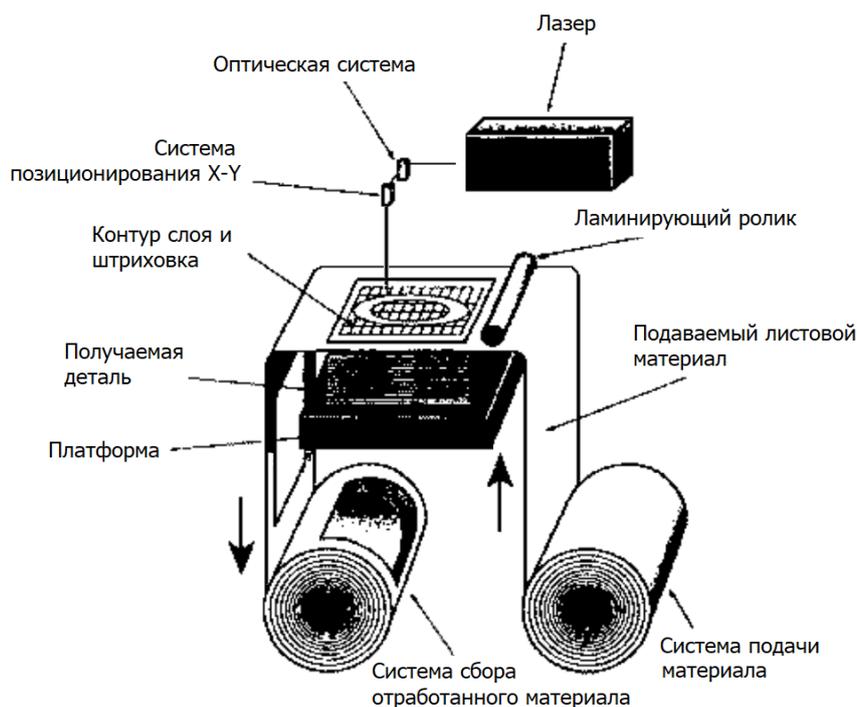


Рисунок 6.51. Схематическое изображение установки для изготовления изделий методом ламинирования

#### 6.4.4.3. Метод наплавления

Моделирование методом наплавления – метод создания пластмассовых изделий путем экструзии полимерно-восковой нити через сопло (рисунок 6.52). Модификацией этого метода является использование полимерных нитей, наполненных частицами порошка керамик [73]. Смеси керамик и полимеров, используемые в этом методе, аналогичны описанным ранее для метода инъекционного литья. Смесь сначала экструдирована для образования нити диаметром ~ 2 мм, после чего намотанные на

катушки нити загружаются в экструзионную головку с компьютерным управлением. Затем проводится экструзия нитей, позволяющая послойно формировать заготовку. Последующие этапы обработки аналогичны этапам, описанным в методе инъекционного литья.

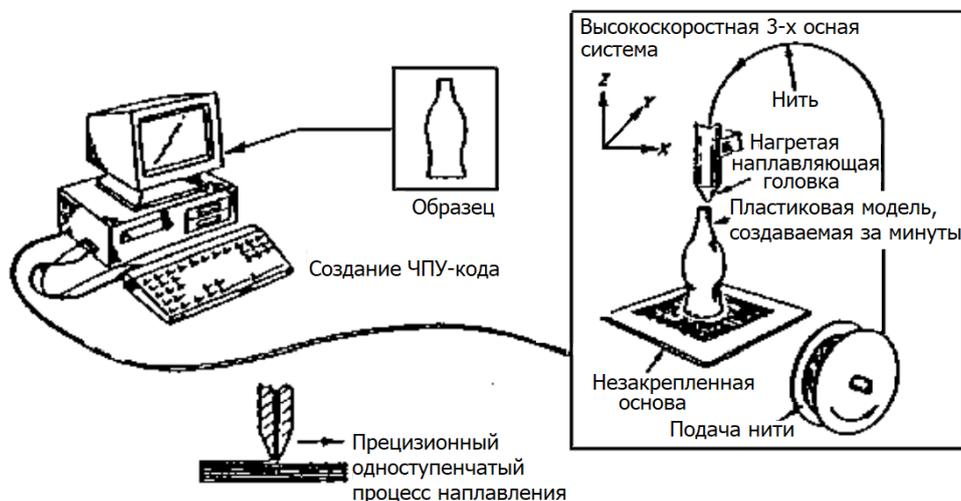


Рисунок 6.52. Схематическое изображение установки для изготовления изделий методом наплавления

#### 6.4.4.4. Селективное лазерное спекание

При селективном лазерном спекании изделия создаются слой за слоем путем сканирования лазерным лучом тонкого слоя порошкового материала [74]. Для полимеров и некоторых металлов взаимодействие лазерного луча с порошком приводит к повышению его температуры до точки плавления, что в свою очередь приводит к сплавлению частиц порошка между собой и с предыдущим слоем. Керамические материалы, находящиеся в кристаллическом состоянии, не могут быть спекены данным методом поскольку диффузионный массоперенос в твердом теле незначителен при таком коротком времени воздействия лазера. Альтернативный способ заключается в использовании полимерного связующего, смешанного с керамическим порошком и обеспечивающего удержание частиц порошка при формировании заготовки под воздействием лазера. После удаления связующего заготовка спекается до получения изделия с высокой плотностью.

#### 6.4.4.5. Методы печати и литья

В методе, называемом *методом трехмерной печати*<sup>63</sup>, детали сложной формы формируются путем последовательного нанесения тонкого слоя керамического порошка с последующей струйной печатью раствора связующего (для фиксации порошка в заданной точке) [75]. Тонкий слой порошка формируется засыпкой с последующей прокаткой валком, однако более высокая однородность и плотность упаковки может быть достигнута путем осаждения из хорошо диспергированной суспензии (например, через сопло диаметром 100–200 мкм) с последующей сушкой. После нанесения раствора связующего слой нагревают для удаления излишков жидкости (воды). Процессы осаждения суспензии и нанесения связующего повторяются до тех пор, пока построение заготовки не будет завершено. После отверждения связующего (достижения необходимой прочности) лишний порошок, содержащийся в заготовке, повторно диспергируется в жидкости и

<sup>63</sup> В иностранной литературе используется термин three-dimensional printing – 3DP (прим.ред.)

деталь извлекается. Далее деталь нагревают для разложения связующего и последующего спекания. Можно выделить три ключевых аспекта метода трехмерной печати. Во-первых, коллоидные свойства суспензии и кинетика высыхания нанесенного слоя оказывают влияние на структуру нанесенного порошкового слоя [76]. Во-вторых, для контроля однородности напечатанной детали необходима оптимизация взаимодействия раствора связующего с уже напечатанным слоем порошка. В-третьих, процесс повторного диспергирования лишнего порошка для извлечения напечатанной детали определяется химическими и коллоидными свойствами суспензии [77].

В другом методе, называемом *методом прямой струйной печати керамик*<sup>64</sup>, керамический порошок содержится в чернилах, подающихся через сопло принтера [78]. Чернила по сути представляют собой хорошо диспергированную, достаточно концентрированную суспензию порошка в жидкости (~ 30 об.% частиц). Обычно диаметр сопла принтера составляет 50 мкм, а суспензия распыляется в виде капель диаметром ~ 100 мкм. Результат использования этого метода в большей степени определяется качеством чернил [79, 80]. Для получения чернил требуемого качества в дополнение к обычным требованиям к порошку (например, мелкому размеру частиц, узкому распределению частиц по размерам, отсутствию агломератов) и полимерным добавкам (дисперсанту, связующему и, при необходимости, пластификатору) также необходим контроль коллоидных и реологических свойств. Кроме того, кинетика высыхания капель может оказывать влияние на структуру формируемых слоев.

*Робокастинг* – метод, основанный на экструзии высококонцентрированных керамических суспензий через узкое сопло [81]. Диаметр отверстия сопла составляет от нескольких десятых до нескольких миллиметров, а типичная суспензия содержит 50–65 об.% частиц, 35–50 об.% растворителя (обычно воды) и 1–5 об.% органических добавок. В этом методе отдельные слои наносятся последовательно друг на друга после того, как предыдущий слой высох. Ключевыми аспектами метода являются реологические свойства суспензии и кинетика высыхания нанесенных слоев.

## 6.5. ПРОЦЕСС ВЫСУШИВАНИЯ

Керамика, полученная традиционными методами формования в присутствии жидкости (методы литья лент и экструзии), должна быть подвергнута высушиванию перед отжигом связующего и последующим спеканием. Высушивание также является ключевым этапом в аддитивных методах формования, заключающихся в послойном осаждении коллоидных суспензий.

### 6.5.1. Высыхание изделий, полученных нанесением слоев суспензии

Исследования высыхания жидких капель, состоящих из разбавленной суспензии коллоидных частиц (концентрация твердых частиц =  $10^{-4}$ ), показывают существенную миграцию частиц к внешней поверхности капли [82], приводящую к формированию осадка в виде кольца (рисунок 6.53). Образование колец наблюдалось также при высыхании пленок SiO<sub>2</sub> (толщиной ~ 40 мкм), полученных из более концентрированных коллоидных суспензий [83]. На начальном этапе процесса высушивания частицы, находящиеся на внешнем крае пленки оседают, образуя кольцо (рисунок 6.54). При этом формируется поток жидкости, направленный к внешнему краю пленки и обусловленный стремлением суспензии поддерживать состояние насыщения и контролируемый действием капиллярных сил, действующих со стороны сформированного кольца. В

<sup>64</sup> В иностранной литературе используется термин direct ceramic ink-jet printing – DCIJP (прим.ред.)

результате частицы оседают на границе сформированного кольца и пересыщенной суспензии. Как показано на рисунке 6.54, процесс высушивания пленки аналогичен процессу консолидации частиц в методе шликерного литья. По завершении высушивания в центре пленки обычно наблюдается углубление, связанное со снижением концентрации частиц в центральной области в связи с их миграцией к краям. Образование таких углублений в пленке может быть предотвращено путем снижения подвижности частиц в суспензии, например за счет увеличения концентрации частиц или снижения коллоидной стабильности.

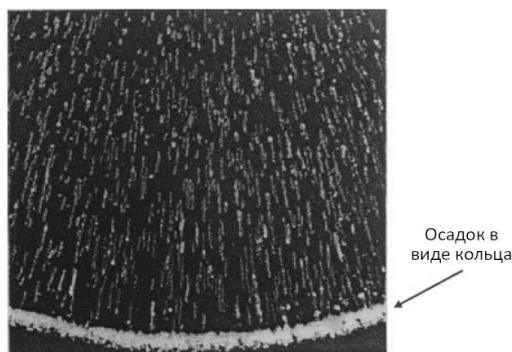


Рисунок 6.53. Миграция коллоидных частиц к внешней поверхности капли разбавленной суспензии. Стрелка указывает на образующееся кольцо на краю капли, а фоновые полосы показывают миграцию отдельных частиц к краю в результате появления потока, вызванного действием капиллярных сил [82]

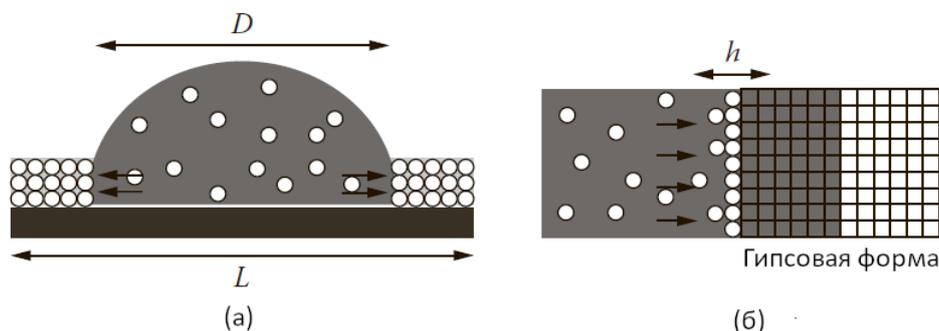


Рисунок 6.54. Схематическое изображение: (а) процесса высушивания пленок, (б) процесса шликерного литья. Стрелки указывают направление потока жидкости [83]

Пленки, нанесенные на жесткую подложку, при высушивании испытывают двухосные растягивающие напряжения, поскольку они не могут сжиматься в плоскости пленки. Двухосное растягивающее напряжение возникает во время высушивания в результате действия капиллярных сил, действующих со стороны жидкости, расположенной в порах (см. Главу 5). Капиллярное натяжение в жидкости может вызвать усадку пленки (за исключением случая, когда жесткая подложка предотвращает усадку в плоскости пленки). Пленки, полученные из электростатически стабилизированных суспензий без связующего (частицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  размером 0,5 мкм), самопроизвольно растрескиваются вне зависимости от скорости высушивания [84], если толщина пленки превышает определенное критическое значение ( $\sim 50$  мкм). Существование критической толщины растрескивания можно объяснить с помощью модели линейного упругого разрушения [85], согласно которой пленка будет разрушаться под действием напряжения только в том случае, если энергия деформации будет превышать энергию, необходимую для образования трещины. Критическая толщина растрескивания зависит от капиллярного натяжения в жидкости:

критическая толщина увеличивается с увеличением размера частиц и с уменьшением поверхностного натяжения жидкости. Она также увеличивается при использовании флокулированной суспензии, однако это приводит к снижению плотности упаковки частиц в высушенной пленке. Эффективным способом увеличения критической толщины растрескивания является использование связующего.

## 6.5.2. Высыхание изделий, полученных из гранулированных порошков

Несмотря на то, что между изделиями, полученными из геля и гранулированного порошка, имеются большие различия, общие принципы высыхания, описанные в Главе 5, оказываются применимы и к последним. Рассмотрим применение принципов высушивания изделий, полученных методами литья или пластического формования. Изделия, полученные литьем или экструзией содержат значительно меньше воды, чем изделия, полученные из гелей, поэтому их усадка при высыхании значительно меньше. Поры в изделиях, полученных из гранул также намного больше, поэтому проницаемость газов (пара) выше. По этой причине проблемы высыхания изделий, полученных из гранул, являются не такими серьезными, как в случае изделий, полученных из гелей. Однако изделия, полученные из гранул, могут иметь неоднородности, образующиеся при неправильной формовке.

### 6.5.2.1. Физические основы процесса высыхания

Кривые, описывающие процесс высыхания литых или экструдированных изделий, имеют те же особенности, что и кривые, описанные в Главе 5 при рассмотрении высыхания гелей. Процесс высыхания можно разделить на две основные стадии: период постоянной скорости (ППС), когда скорость испарения почти постоянна, и период спада скорости (ПСС), когда скорость испарения уменьшается со временем или с уменьшением количества жидкости, остающейся в образце (рисунок 5.17). В некоторых случаях могут быть выделены два типа ПСС: первый период спада скорости (ПСС1) и второй период спада скорости (ПСС2). Процесс высыхания керамик, полученных из глины (и керамик, полученных из гранулированного порошка) часто представляют в виде зависимости веса заготовки от *содержания влаги*, выраженной в процентах от веса сухого твердого вещества:

$$\text{содержание влаги (\%)} = \left( \frac{\text{вес сырого вещества} - \text{вес сухого вещества}}{\text{вес сухого вещества}} \right) \times 100. \quad (6.25)$$

Содержание влаги в литых или экструдированных изделиях обычно составляет 20–35%.

При ППС скорость испарения не зависит от содержания влаги. Когда испарение начинается, возникает область сухой поверхности, и жидкость растягивается с целью покрытия образованной сухой области. В жидкости возникает напряжение, которое уравнивается сжимающими напряжениями в твердой фазе. Напряжения сжатия заставляют тело сокращаться (усаживаться), а жидкий мениск остается на поверхности. По мере высыхания частицы уплотняются, а тело становится более жестким. Мениск жидкости на поверхности углубляется, и напряжение в жидкости увеличивается. В конце концов частицы, окруженные тонким слоем жидкости, касаются друг друга, и усадка прекращается. При таком содержании влаги изделие находится в *кожествердом состоянии*, а соответствующее ему содержание влаги называют *кожествердым*<sup>65</sup>.

<sup>65</sup> В иностранной литературе используется термин leatherhard moisture content (прим.ред.)

Когда усадка прекращается, дальнейшее испарение приводит к уходу мениска вглубь заготовки, и скорость испарения падает. Точка, при которой скорость испарения начинает падать, называется *критической влажностью*. На практике критическая и кожетвердая влажность примерно равны. При ПСС1 жидкость все еще испаряется с поверхности. В заготовке присутствуют непрерывные каналы, по которым жидкость может выходить на поверхность. На финальной стадии процесса высыхания жидкость вблизи поверхности заготовки оказывается изолированной в полостях (карманах). Поток жидкости по направлению к поверхности прекращается, и жидкость удаляется преимущественно за счет диффузии пара. На этом этапе процесс высыхания входит в режим ПСС2.

### 6.5.2.2. Растрескивание и коробление

Растрескивание и коробление заготовки во время высыхания происходит из-за появления градиента сжимающих напряжений, вызванного: (1) наличием градиента давления в жидкой фазе и (2) наличием структурных неоднородностей заготовки, возникших при ее производстве. Как было показано в Главе 5, в жидкой фазе, содержащейся в заготовке, возникает растягивающее напряжение, когда она стремится покрыть сухую область (образовавшуюся в результате испарения). Если напряжение  $p$  в жидкой фазе имеет одинаковую величину в любой точке заготовки, то в твердой фазе напряжения отсутствуют (см. уравнение (5.48)). Однако, если величина  $p$  изменяется по толщине заготовки, она будет стремиться сжаться сильнее в той области, где величина  $p$  выше и градиент сжимающих напряжений приведет к ее короблению или растрескиванию.

Напомним, что если скорость испарения высока, напряжение в жидкости может достичь максимального значения, определяемого выражением (5.41), а полное напряжение на поверхности тела будет определяться выражением (5.49):

$$\sigma_x \approx \frac{2\gamma_{LV}\cos\theta}{a}, \quad (5.49)$$

где  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\theta$  – контактный угол,  $a$  – радиус поры.

Принимая, что для глинисто-водной смеси с размером частиц в диапазоне 0,5–1 мкм значения  $\theta = 0$ ,  $\gamma_{LV} = 0,07$  Дж/м<sup>2</sup>, а размер пор равен половине размера частиц, выражение (5.49) дает  $\sigma_x \approx 0,5$  МПа. Таким образом, необожженная керамика, содержащая малое количество связующего, является очень непрочной, и уже этого напряжения оказывается достаточно для того, чтобы вызвать ее растрескивание.

При ППС граничные условия на поверхности заготовки задаются выражением (5.47):

$$\dot{V}_E = \frac{K}{\eta_L} \nabla p \Big|_{\text{поверхность}}, \quad (5.47)$$

где  $\dot{V}_E$  – скорость испарения,  $K$  – проницаемость заготовки,  $\eta_L$  – вязкость жидкости и  $\nabla p$  – градиент давления в жидкости.

Согласно выражению (5.47), высокая скорость испарения связана с высоким значением  $\nabla p$ . Таким образом, для того чтобы избежать растрескивания или коробления заготовки, процесс высушивания следует проводить медленно. Однако «безопасная» скорость высушивания может оказаться чрезвычайно низкой, требующей длительного времени, что может быть экономически не выгодным.

Для повышения безопасной скорости высушивания могут быть использованы различные подходы. Согласно выражению (5.47), для заданного значения  $\dot{V}_E$ ,  $\nabla p$

снижается с повышением  $K$  и снижением  $\eta_L$ . Проницаемость  $K$  увеличивается примерно пропорционально увеличению квадрата размера зерна (или размера пор). Одним из подходов является использование частиц порошка большего размера или смеси порошка с частицами крупнозернистого наполнителя. Этот подход часто оказывается непрактичным, поскольку может приводить к снижению скорости уплотнения во время спекания. Другой подход, основанный на снижении  $\eta_L$ , используется *при высушивании в условиях высокой влажности*, когда процесс высушивания проводится при повышенных температурах ( $\sim 70$  °С) и высокой влажности окружающей среды. Повышение температуры приводит к снижению  $\eta_L$  (в 2 раза при  $\sim 70$  °С) и увеличению скорости высушивания. Однако увеличению скорости высушивания противостоит повышение влажности окружающей среды (см. выражение (5.45)). Таким образом, разумная скорость высыхания достигается при небольшом значении  $\nabla p$ . Процесс высушивания в условиях высокой влажности включает следующие операции: повышение влажности окружающей среды, повышение температуры; и после высушивания – снижение влажности и последующее снижение температуры.

Даже если процесс высушивания заготовки был проведен аккуратно и с безопасной скоростью, структурные неоднородности, возникшие в заготовке на этапе ее получения, все равно могут привести к растрескиванию и короблению. Области заготовки с повышенным содержанием влаги (выше критического значения) подвергаются большей усадке. Различие в величинах локальной усадки соседних областей заготовки из-за градиента влажности является частой причиной растрескивания и коробления. Наличие в структуре заготовки градиента размеров частиц (вызванного, например, осаждением крупных частиц), также может приводить к различиям локальной усадки. На рисунке 6.55 приведены эффекты различия локальной усадки, вызванные (а) наличием градиента давления в жидкости, (б) наличием градиента влажности и (в) осаждением крупных частиц.

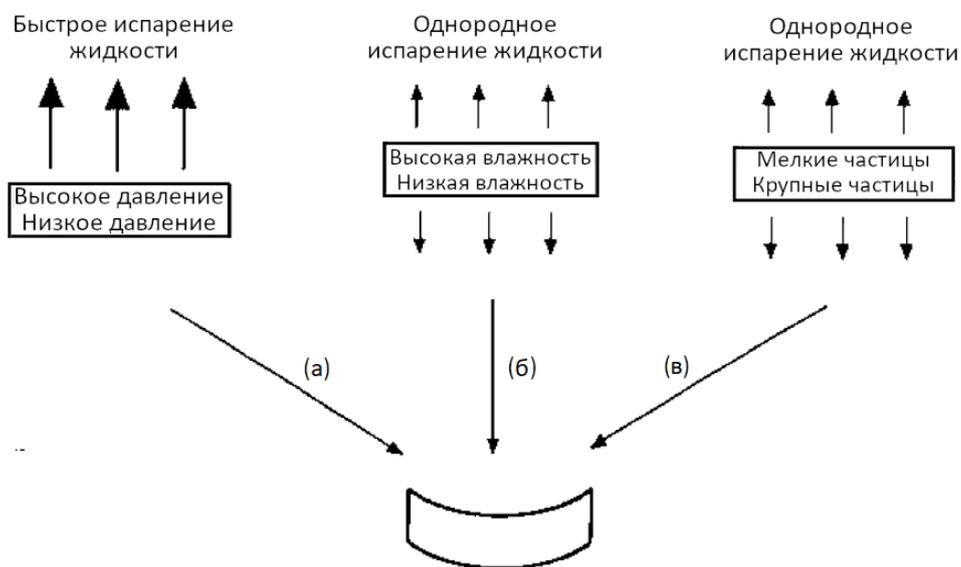


Рисунок 6.55. Схематическое изображение коробления в процессе усадки, вызванного: (а) наличием градиента давления в жидкости, (б) наличием градиента влажности и (в) осаждением крупных частиц

## 6.6. ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

Органические добавки и другие технологические добавки (называемые в этом разделе связующими) должны быть удалены из заготовки перед спеканием. Этот процесс обычно называют *удалением связующего*<sup>66</sup>. В идеале необходимо полностью удалить связующее, не нарушая упаковку частиц порошка и не создавая в заготовке каких-либо новых дефектов микроструктуры. Остаточные загрязнения (такие как углерод и ионы неорганических материалов) и дефекты (такие как трещины и большие пустоты) оказывают неблагоприятное влияние на процесс эволюции микроструктуры при спекании и, следовательно, на свойства конечного изделия. Этап удаления связующего может оказаться критическим, особенно в случае использования методов пластического формования, в которых содержание связующего в заготовке относительно высоко. Удаление связующего может быть выполнено тремя способами: (1) экстракцией в окружающую пористую среду за счет действия капиллярных сил, (2) экстракцией растворителем и (3) термическим разложением. Наиболее часто используемым способом является термическое разложение (называемое *термическим удалением связующего* или *отжигом связующего*). Описание методов удаления связующего в заготовках, полученных инжекционным литьем приведено в работе [61].

### 6.6.1. Экстракция за счет действия капиллярных сил

При экстракции за счет действия капиллярных сил, также называемой *впитыванием*, заготовку помещают в порошковую засыпку или на пористую подложку, после чего нагревают. Подложка абсорбирует расплавляющееся связующее. Время  $t$ , необходимое для удаления связующего за счет действия капиллярных сил, определяется следующим выражением [61]:

$$t \approx \frac{5L^2\eta V_s^2 D_w}{\gamma_{LV}(1 - V_s)^3 D(D - D_w)}, \quad (6.26)$$

где  $L$  – толщина заготовки;  $\eta$  и  $\gamma_{LV}$  – вязкость и поверхностное натяжение расплавленного связующего, соответственно;  $V_s$  – плотность упаковки частиц в заготовке;  $D$  – размер частиц порошка в заготовке;  $D_w$  – размер частиц порошковой засыпки.

Быстрого удаления связующего при впитывании можно достичь за счет низких значений  $D_w$  и  $L$ . Поскольку вязкость связующего увеличивается с увеличением молекулярной массы, то метод впитывания оказывается применим при использовании восков, и не применим при использовании высокомолекулярных полимеров.

Количество удаленного связующего пропорционально квадратному корню затраченного на это времени. Однако не все виды связующих могут быть удалены впитыванием. Когда расплавленное связующее переходит в «мятниковое состояние» и застревает в изолированных полостях (карманах), его удаление прекращается.

### 6.6.2. Экстракция растворителем

Экстракция растворителем включает погружение заготовки в жидкость, растворяющую по меньшей мере одну фазу связующего и создающую в образце структуру с открытыми порами, необходимыми для последующего выжигания оставшихся фаз связующего. Полное удаление связующего возможно, но непрактично, поскольку полученная в результате порошковая масса будет иметь низкую прочность.

<sup>66</sup> В иностранной литературе используется термин *debinding* (прим.ред.)

Время  $t$ , необходимое для удаления связующего экстракцией растворителем определяется следующим выражением [61]:

$$t = \frac{L^2}{\alpha} \ln \left( \frac{V_B}{1 - V_S} \right) \exp \left( \frac{q}{kT} \right), \quad (6.27)$$

где  $L$  – толщина заготовки,  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от растворимости связующего в растворителе,  $V_B$  – доля удаляемого связующего,  $V_S$  – плотность упаковки частиц в заготовке,  $q$  – энергия активации растворения связующего в растворителе,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Система связующих, удаляемых методом экстракции растворителем, состоит по меньшей мере из двух компонентов: одного растворимого и одного нерастворимого, обеспечивающего прочность заготовки после удаления растворимого компонента. Растворимый компонент должен составлять не менее 30 % от объема, занимаемого системой связующих для того, чтобы обеспечивать достаточную перколяцию и легкость экстракции. Взаимодействие растворителя со связующим может приводить как к набуханию, так и к растворению последнего. Для снижения вероятности набухания необходимо выбирать *хороший растворитель* и проводить экстракцию при температурах, превышающих  $\Theta$  температуру (см. Главу 4).

### 6.6.3. Термическое разложение

При термическом разложении связующее удаляется путем испарения в условиях повышенных температур при частично разреженной атмосфере или при атмосферном давлении (в окислительной или неокислительной среде). На процесс удаления оказывают влияние как химические, так и физические факторы. С точки зрения химии состав связующего определяет температуру разложения и состав продуктов разложения. С точки зрения физики удаление связующего определяется теплопроводностью заготовки и скоростью массопереноса продуктов разложения из заготовки. На практике системы связующих состоят из смеси как минимум двух компонентов, которые различаются по летучести и составу продуктов разложения. Следует также отметить, что керамический порошок может изменить кинетику разложения чистого полимера. Ввиду сложности реальных систем связующих, ограничим дальнейшее рассмотрение основных особенностей термического разложения модельной системой, состоящей из порошковой прессовки, содержащей однокомпонентное связующее (например, термопластичный полимер, такой как полиметилметакрилат или полиэтилен). Далее будут также описаны ключевые особенности практического использования смесей связующих и рассмотрено влияние, оказываемое порошком на свойства связующих.

#### 6.6.3.1. Этапы удаления связующего при термическом разложении

В случае использования термопластичного связующего процесс его удаления можно условно разделить на три этапа. Этап 1 включает начальный нагрев связующего до температуры размягчения ( $\sim 150$ – $200$  °C). На этом этапе химическое разложение и удаление связующего незначительно, однако развитие таких процессов как усадка, деформация и образование пузырьков, может значительно осложнить контроль формы заготовки и ее структурной однородности. Усадка заготовки наблюдается из-за перегруппировки частиц порошка, стремящихся достичь более плотной упаковки под действием сил поверхностного натяжения расплава полимера. Таким образом, величина усадки на этой стадии определяется плотностью упаковки частиц в заготовке (с уменьшением плотности упаковки значение усадки увеличивается). Значение деформации увеличивается при меньшей плотности упаковки частиц, более высоком содержании

связующего и меньшей вязкости расплава. Образование пузырьков может быть связано с разложением связующего или остаточного растворителя, выделением растворенного в связующем воздуха, или захватом пузырьков воздуха при формовании заготовки. Пузырьки могут являться причиной разрушения или образования дефектов во время термического удаления связующего [86].

На этапе 2, обычно охватывающем диапазон температур 200–400 °С, большая часть связующего удаляется путем химического разложения и испарения. Процесс испарения также может сопровождаться процессом экстракции расплавленного связующего за счет действия капиллярных сил. Характер реакций разложения зависит от химического состава связующего и атмосферы. В инертной атмосфере (азот, аргон), полимеры, такие как полиэтилен, подвергаются термической дегградации за счет произвольного разрыва основной цепи с образованием более мелких сегментов (рисунок 6.56а), что приводит к снижению вязкости полимера. При дальнейшем термическом разложении сегменты цепи становятся настолько маленькими, что испаряются (т.е. их летучесть увеличивается). Другие полимеры, такие как полиметилметакрилат, подвергаются реакциям деполимеризации с образованием большого количества летучих мономеров (рисунок 6.56б).

В окислительной атмосфере помимо термического разложения происходит разложение за счет окисления. Окислительное разложение обычно происходит по механизму свободнорадикальной реакции с образованием продуктов разложения, содержащих высокий процент летучих низкомолекулярных соединений, таких как воду, диоксид углерода и монооксид углерода. По сравнению с процессами термического разложения, реакции окисления приводят к разложению связующего при более низких температурах и требуют меньшей продолжительности.

На этапе 3 небольшое количество связующего, все еще остающегося в заготовке, удаляется испарением и разложением при температурах выше ~ 400 °С. Процесс удаления связующего облегчается наличием пор в заготовке, однако для минимизации оставшегося количества связующего необходимо тщательно выбирать атмосферу отжига.

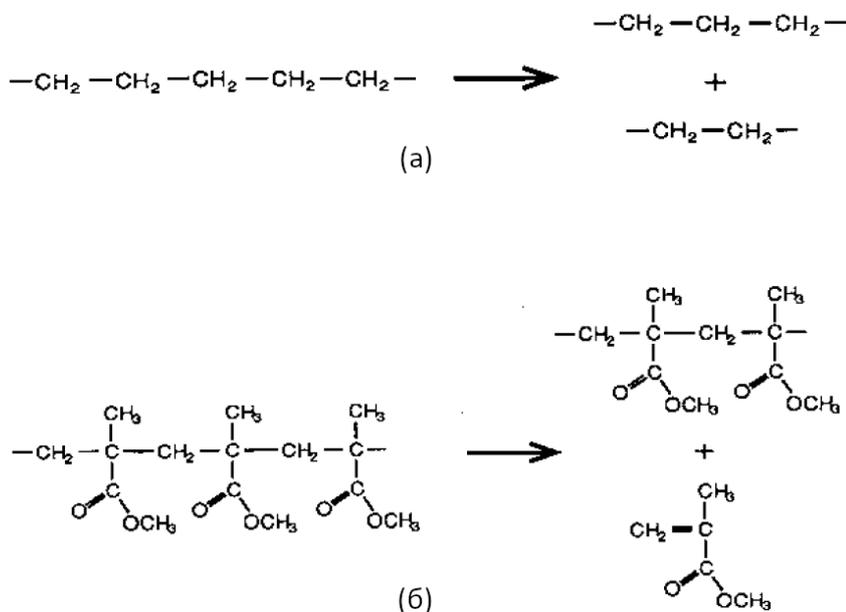


Рисунок 6.56. Механизмы термической дегградации полимеров: (а) произвольный разрыв основной цепи с образованием более мелких сегментов – характерно для полиэтилена, (б) – деполимеризации с образованием мономеров – характерно для полиметилметакрилата

### 6.6.3.2. Модели, описывающие процесс термического разложения

Как было описано выше для высокомолекулярного термопластичного связующего, удаление происходит за счет испарения низкомолекулярных сегментов, образующихся в результате термического или окислительного разложения. Связующие с низкой молекулярной массой просто испаряются без какого-либо значительного разложения. Таким образом, существует три модели, описывающие термическое удаление связующего: (1) испарение, (2) термическое разложение с последующим испарением и (3) окислительное разложение с последующим испарением. Модель испарения отличается от модели термического разложения только значением концентрации летучих сегментов. В модели испарения летучие сегменты присутствуют в связующем в некоторой начальной концентрации, уменьшающейся по мере удаления связующего. В модели термического разложения летучие сегменты имеют концентрацию, равную нулю в начальный момент времени и увеличивающуюся с разложением связующего, и затем уменьшающуюся по мере испарения летучих сегментов. Таким образом, модель термического разложения описывает основные особенности испарения связующих с низкой молекулярной массой.

Если предположить, что температура в заготовке однородна, то термическое разложение приводит к образованию летучих низкомолекулярных сегментов во всем ее объеме. Удаление связующего происходит за счет испарения этих летучих сегментов. Скорость испарения на поверхности и скорость переноса продуктов разложения из объема заготовки к поверхности определяют профиль концентрации продуктов разложения. Таким образом, продукты разложения, присутствующие, например, в центре заготовки, не должны достигать температур, превышающих температуру кипения, поскольку это может привести к образованию пузырьков и, следовательно, к дефектам микроструктуры.

Процесс удаления связующего во время термического разложения имеет особенности, аналогичные особенностям, наблюдаемым при высыхании заготовок, содержащих влагу. Рассмотрим модель, в которой присутствуют соединенные между собой поры двух разных радиусов (рисунок 6.57а). Несмотря на то, что поры имеют разные радиусы ( $r_L$  и  $r_S$ ), в начальный момент времени жидкость испаряется из них с одинаковой скоростью, так что радиусы менисков ( $r_m$ ) в них равны. Капиллярное давление в жидкости определяется уравнением Юнга-Лапласа:

$$p = \frac{2\gamma_{LV}}{r_m}, \quad (6.28)$$

где  $\gamma_{LV}$  – поверхностное натяжение жидкости.

Если бы радиусы менисков были разными, капиллярное давление, определяемое выражением (6.28) отличалось бы, и жидкость перетекала бы из одной поры в другую, до тех пор, пока радиусы менисков не стали бы вновь равны.

По мере испарения жидкости радиус менисков уменьшается. На этом этапе усадка заготовки практически отсутствует, поскольку частицы порошка почти соприкасаются друг с другом. Когда радиус мениска окажется равен радиусу большой поры, т.е.  $r_m = r_L$  (рисунок 6.57б), жидкость начнет уходить внутрь большой поры. Однако в маленькой поре радиус мениска  $r_m$  будет продолжать уменьшаться, и капиллярное давление будет приводить к появлению потока жидкости, направленного от большой поры к маленькой (рисунок 6.57в). Таким образом, сначала связующее будет удаляться из большой поры, а малая пора будет оставаться заполненной жидкостью. Дальнейшее испарение будет приводить к удалению связующего из маленькой поры. В реальной порошковой заготовке поры будут иметь разную форму и распределение по размерам, однако описанный принцип удаления связующего будет применим. Таким образом, в процессе термического разложения в заготовке будет происходить значительное перераспределение жидкости. При этом неочевидно, что фронт испарения будет двигаться равномерно. Тем не менее,

образующиеся каналы уходят далеко в глубь заготовки, поскольку жидкость из более крупных пор втягивается в более мелкие поры. Приведенные выше тенденции развития поровых каналов и перераспределения жидкости при термическом разложении связующего описаны в работе [87].

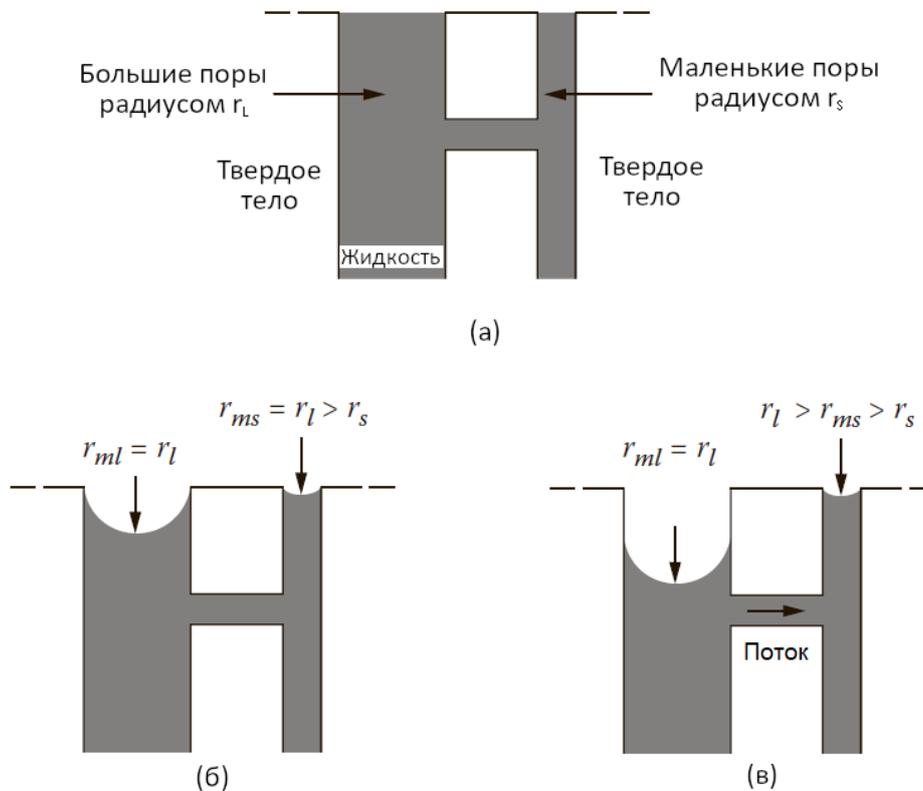


Рисунок 6.57. Схематическое изображение процесса испарения и перетекания жидкости между порами различного размера при удалении связующего путем термического разложения. Сначала связующее удаляется из пор большого размера, затем из пор малого размера

Химическая реакция окислительного разложения протекает на границе раздела полимер-газ, отступающей вглубь заготовки по мере разложения связующего. Как было отмечено ранее, основная часть связующего испаряется после его плавления. Газообразные продукты реакции могут быть удалены из заготовки при атмосферном давлении (за счет свободного ухода) или в разреженной атмосфере (за счет диффузии через пористый внешний слой) (рисунок 6.58). Скорость диффузии или ухода продуктов реакции из заготовки зависит от длины свободного пробега молекул. В разреженной атмосфере столкновения молекул преимущественно происходят с внутренней поверхностью пор, тогда как при атмосферном давлении столкновения в основном происходят с другими молекулами газа. Для модели, приведенной на рисунке 6.58 в предположении, что связующее удаляется изотермически в виде однокомпонентного пара с низкой молекулярной массой, время удаления связующего  $t$  для процесса, контролируемого диффузией (отжиг в разреженной атмосфере), определяется следующим выражением [88]:

$$t \approx \frac{L^2}{2D(1 - V_s)^2(p - p_0)} \frac{(M_w kT)^{1/2}}{V_M}, \quad (6.29)$$

где  $L$  – толщина заготовки,  $D$  – размер частиц,  $V_s$  – плотность упаковки частиц,  $p$  – давление в поре,  $p_0$  – давление окружающей среды,  $M_w$  – молекулярная масса,  $V_M$  – молярный объем газа,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Для процесса, контролируемого свободным уходом (отжиг при атмосферном давлении), время удаления связующего определяется следующим выражением:

$$t \approx \frac{20L^2\eta}{D^2F} \frac{V_s^2}{(1 - V_s)^3} \frac{p}{(p^2 - p_0^2)}, \quad (6.30)$$

где  $\eta$  – вязкость пара,  $F$  – изменение объема, связанное с выгоранием связующего.

Для описанных выше процессов время, необходимое для удаления связующего пропорционально квадрату толщины заготовки. Малый размер частиц и высокая плотность их упаковки снижают скорость удаления связующего, однако оказывают положительное влияние на последующей стадии спекания. Следовательно, существует конкуренция между быстрым удалением связующего и достижением высокой плотности во время спекания. Эту проблему позволяют решить оптимизация процесса отжига или использование спекающей добавки, способствующей уплотнению. Уравнения (6.29) и (6.30) также показывают, что низкое давление окружающей среды или вакуум приводят к сокращению времени удаления связующего. Однако вакуум не позволяет реализовать окислительное разложение. Кроме того, процесс теплопередачи в вакууме происходит плохо. Использование разреженной окислительной атмосферы обеспечивает адекватное разложение связующего и хорошую теплопередачу.

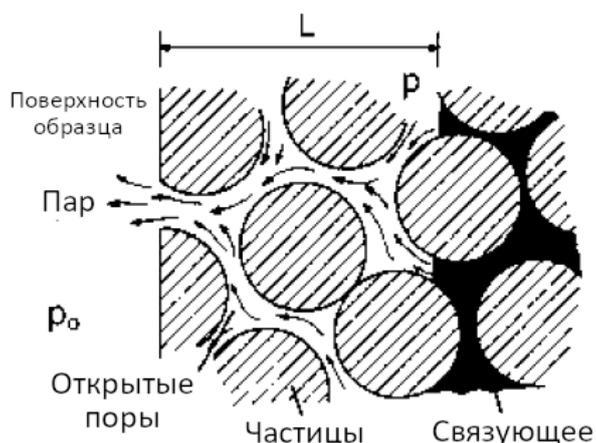


Рисунок 6.58. Схематическое изображение процесса окислительного разложения, в котором граница раздела связующее-пар находится на расстоянии  $L$  от поверхности заготовки [88]

### 6.6.3.3. Практическое применение метода термического разложения

Для заготовок, содержащих менее  $\sim 5$  об.% связующего, его удаление может быть выполнено относительно быстро и этот процесс не является критическим этапом в общем процессе производства. Дальнейшее рассмотрение процесса термического разложения будет относиться к заготовкам, полученным методом литья лент, инъекционным литьем и методами аддитивного производства, поскольку содержание связующего в них относительно высоко и процесс его удаления является критически важным.

Системы связующих, особенно используемых в методе инъекционного литья, состоят по меньшей мере из двух компонентов, различающихся летучестью и кинетикой разложения. Ключом к эффективному удалению связующего является такой выбор компонентов, при котором отсутствует перекрытие температурных диапазонов их удаления. В этом случае удаление первого связующего при низкой температуре создает сетку пор, через которую в последствии могут быть легко удалены продукты разложения второго компонента. Масла и воски имеют меньшую температуру плавления по

сравнению с большинством термопластичных полимеров с высокой молекулярной массой. По этой причине они являются полезными вспомогательными компонентами систем связующих на основе термопластичных полимеров.

Разложение полимерного связующего в керамической заготовке является более сложным процессом по сравнению с разложением чистого связующего. На примере поливинилбутираля (рисунок 6.59) видно, что порошки оксидов могут выступать в роли катализаторов реакции, приводя к снижению температуры разложения [89]. Оксид церия ( $\text{CeO}_2$ ), например, на  $\sim 200$  °С снижает температуру, при которой наблюдается максимальная потеря массы связующего. Связующие, полностью выгорающие в чистом виде, могут оставаться в заготовке в небольшом количестве. Для заданного состава связующего количество остатка зависит от таких факторов, как состав порошка, атмосфера отжига, структура и химия поверхности частиц порошка.

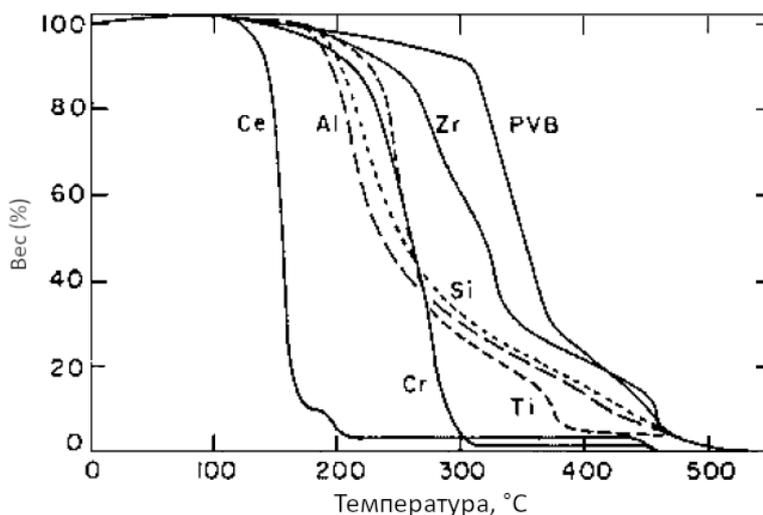


Рисунок 6.59. Термогравиметрические графики разложения поливинилбутираля (PVB) из пленок, содержащих 2 мас.% поливинилбутираля и 98 мас.% различных оксидов при нагревании на воздухе со скоростью 5 °С/мин [89]

Длительность термического разложения должна быть выбрана исходя из условий минимальных временных затрат с одной стороны, и предотвращения образования дефектов при отжиге, с другой. Оптимизация длительности этапа термического разложения проводится путем управления циклом нагрева. Низкая скорость нагрева делает процесс термического разложения очень затратным по времени, тогда как высокая скорость нагрева приводит к образованию пузырьков, быстрому плавлению связующего и деформации заготовки. На начальном этапе скорость нагрева должна быть низкой (менее  $\sim 1$  °С/мин), а изотермические выдержки должны быть выполнены пока поры остаются частично открытыми. После этого скорость нагрева может быть увеличена. В некоторых случаях на начальном этапе для частичного открытия пор используется метод экстракции растворителем с последующим термическим разложением. Такой подход приводит к повышению эффективности этапа удаления связующего.

## 6.7. ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗАГОТОВКИ

Как отмечалось ранее, микроструктура заготовки оказывает существенное влияние на процесс эволюции микроструктуры керамик во время спекания, поэтому характеристика микроструктуры заготовки часто оказывается необходимой. Для порошковой заготовки важными характеристиками являются относительная плотность

(или пористость) и распределение пор по размерам. Эти характеристики используются в качестве меры однородности упаковки частиц порошка. Ранее было показано, что сама по себе плотность не является надежным параметром для прогнозирования кинетики спекания порошковой заготовки.

Плотность измеряется по массе и объему. Для тела правильной формы объем может быть измерен по габаритным размерам. Пористость и распределение пор по размерам обычно измеряются методом *ртутной порометрии* или, для очень мелких пор, методом *адсорбции газа*. *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)*<sup>67</sup> поверхности излома проста в реализации и дает грубую визуальную оценку однородности упаковки. Методы ртутной порометрии, адсорбции газа и СЭМ также широко используются для определения характеристик порошков и описаны в Главе 3.

Дополнительную информацию о микроструктуре заготовки можно получить, используя другие методы, описанные в работе [90]. Пропитка заготовки эпоксидной смолой с последующим резанием, полировкой и проведением СЭМ дает информацию о квазитрехмерной микроструктуре [91], однако этот метод затратен по времени и позволяет оценить только те особенности микроструктуры, которые попали на поверхность шлифа. Для характеристики структуры гранул [26] и заготовок [92] был разработан иммерсионный метод микроскопического наблюдения. В этом методе образцы погружаются в жидкость с соответствующим им показателем преломления, наблюдение за дефектами проводится при помощи оптического микроскопа в проходящем свете. Этот метод хорошо подходит для выявления небольших дефектов микроструктуры (от 1 до десятков микрон). Методы оценки вариации плотности в заготовках были описаны ранее в этой главе.

## 6.8. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены традиционные методы формования керамик и кратко описаны аддитивные методы. Уплотнение порошка является важным технологическим этапом, предшествующим этапу спекания, в ходе которого формируется микроструктура конечного изделия. Неоднородности, присутствующие в порошковой заготовке, не всегда могут быть удалены на этапе спекания, поэтому контроль микроструктуры заготовки обеспечивает контроль микроструктуры конечного изделия. Выбор метода формования зависит от размера и формы изделия, а также от стоимости его изготовления. Однако для заданного метода формования тщательный контроль характеристик порошка и параметров его уплотнения позволяет повысить однородность микроструктуры заготовки. Плотность упаковки частиц и наличие полимерных добавок играют важную роль в процессе уплотнения порошка. После формовки необходимо тщательно контролировать процесс высыхания и удаления связующего для предотвращения появления новых дефектов микроструктуры.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 6

6.1. Найдите радиус  $r$  сферической частицы, которая точно поместилась бы в пустотах гексагональной плотноупакованной системы сфер радиуса  $a$ . Определите плотность упаковки сферических частиц  $Al_2O_3$ , если 25 мас.% частиц попадают точно в пустоты более крупной гексагональной плотноупакованной фракции.

---

<sup>67</sup> Также используется термин растровая электронная микроскопия – РЭМ (прим.ред.)

6.2. Покажите, что представление о случайной упаковке смеси, состоящей из сфер двух размеров в терминах плотности упаковки (рисунок 6.6) эквивалентно представлению в терминах кажущегося удельного объема (рисунок 6.8).

6.3. Для следующих поверхностно-активных веществ: стеарат натрия, олеиновая кислота и ацетат алкиламмония:

а. Изобразите структуру функциональной концевой группы, указав, является ли поверхностно-активное вещество неионогенным, катионным или анионным.

б. Укажите, растворимо ли поверхностно-активное вещество в водных или органических растворителях.

в. Кратко объясните механизм адсорбции ПАВ на поверхности частиц  $Al_2O_3$ .

г. Сформулируйте и кратко объясните доминирующий механизм, с помощью которого поверхностно-активное вещество может стабилизировать суспензию частиц  $Al_2O_3$ .

6.4. Изобразите структуру повторяющегося звена следующих дисперсантов: полиакриловая кислота и полиэтиленимин.

а. Укажите, растворим ли каждый из дисперсантов в водных или органических растворителях.

б. Укажите, является ли каждый полимер неионогенным, катионным или анионным.

в. Какой из двух дисперсантов более эффективен для стабилизации суспензии частиц  $SiO_2$ ? Объясните, почему.

6.5. Силикат натрия обычно используется в качестве дисперсанта для глины и некоторых оксидных керамик. Он также используется в качестве связующего в некоторых методах формования керамик. Сравните и объясните механизм, при помощи которых силикат натрия действует как дисперсант и как связующее.

6.6. Изобразите структуру повторяющегося звена в этилцеллюлозе и гидроксиэтилцеллюлозе. Этилцеллюлоза не растворяется в водных растворителях, в отличие от гидроксиэтилцеллюлозы. Предложите объяснение различия в растворимости этих двух связующих.

6.7. Объясните, что подразумевается под термином «*степень вязкости*» связующего. Изобразите структуру повторяющегося звена в поливинилпирролидоне и альгинате аммония. В таблице 6.7 поливинилпирролидон указан как связующее с низкой вязкостью, тогда как альгинат аммония указан как связующее с высокой вязкостью. Предложите объяснение различия в степени вязкости этих двух связующих.

6.8. Жир рыбы менхэден и поливинилбутираль часто используются в качестве комбинации дисперсанта и связующего для порошков  $Al_2O_3$ .

а. Изобразите структуру функциональной концевой группы в указанном рыбьем жире и повторяющейся единицы в поливинилбутирале.

б. Растворима ли эта комбинация дисперсанта и связующего в водных или органических растворителях?

в. Предложите объяснение, почему эта комбинация дисперсанта и связующего эффективна для  $Al_2O_3$ .

6.9. Объясните, что подразумевается под термином *температура стеклования* органического связующего. Поливиниловый спирт и полиэтиленгликоль часто используются в качестве связующего и пластификатора для оксидных частиц.

а. Изобразите структуру повторяющегося звена в поливинилово-спирте и полиэтиленгликоле.

б. Растворима ли эта комбинация связующего и пластификатора в водных или органических растворителях?

в. Предложите объяснение, почему полиэтиленгликоль является эффективным пластификатором для поливинилового спирта.

6.10. Обсудите, как будет изменяться вязкость суспензии  $Al_2O_3$  в зависимости от порядка, в котором к суспензии будут добавлены полиакриловая кислота и поливиниловый спирт.

6.11. Плотность упаковки частиц в гранулах, полученных распылительной сушкой, составляет 50%, а плотность упаковки гранул после заполнения матрицы пресс-формы составляет 55%. Определите плотность упаковки частиц после заполнения матрицы. Во время уплотнения гранулы перегруппировываются и достигают плотности упаковки, равной 62,5% до начала какой-либо существенной деформации. Оцените плотность упаковки частиц после перегруппировки гранул. После уплотнения плотность упаковки частиц в заготовке составляет 65%. Предполагая, что исходные гранулы имеют сферическую форму и одинаковый размер, оцените степень сплющивания гранул во время уплотнения, дав ответ в виде отношения начального и конечного диаметров в осевом и радиальном направлениях матрицы.

6.12. Какое влияние на кинетику шликерного литья будет оказывать:

а. Холодная форма и теплый шликер?

б. Теплая форма и холодный шликер?

в. Теплая форма и теплый шликер?

6.13. Шликер  $Al_2O_3$  на водной основе имеет плотность  $2,5 \text{ г/см}^3$ . Оцените концентрацию  $Al_2O_3$  в шликере по весу и по объему. Шликер отливается под давлением в  $1,5 \text{ МПа}$ . Предполагая, что плотность отливки равна плотности плотной случайной упаковки моноразмерных сфер, а размер частиц порошка составляет  $1 \text{ мкм}$ , используя уравнения (6.9) и (6.16) оцените время, необходимое для формирования отливки толщиной  $1 \text{ см}$ .

6.14. Шликер, используемый для литья лент содержит в пересчете на вес  $100$  частей  $Al_2O_3$ ,  $10$  частей нелетучих органических веществ и  $35$  частей толуола. После высушивания толщина ленты составляет  $60\%$  от первоначальной толщины отливки. Оцените пористость ленты после высушивания и удаления связующего. После спекания наблюдается усадка  $7,5\%$  по толщине ленты, а относительная плотность ленты составляет  $95,0\%$ . Оцените линейную усадку в плоскости ленты (усадка однородна).

6.15. Рассмотрим изделие, полученное инъекционным литьем и состоящее из керамического порошка и полимерного связующего:

а. Покажите взаимосвязь между содержанием керамических твердых частиц в изделии и его линейной усадкой при спекании до определенной конечной плотности, предполагая, что связующее полностью удалено и усадка является однородной.

б. Повторите расчет, предполагая, что при пиролизе связующее выходит только из  $85\%$  объема заготовки.

в. Предполагая, что спеченная плотность равна теоретической плотности керамики, постройте график зависимости линейной усадки от содержания твердых частиц для случаев, рассмотренных в частях а и б. (Плотность связующего и теоретическую плотность керамики можно принять равными  $1,2$  и  $4,0 \text{ г/см}^3$ , соответственно.)

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 6

1. German, R. M. Particle Packing Characteristics; Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1989.
2. Cumberland, D. J.; Crawford, R. J. The Packing of Particles; Elsevier: New York, 1987.
3. Lange, F. F. J. Am. Ceram. Soc. 1989, Vol. 72, 3.
4. Scott, G. D. Nature. 1960, Vol. 188, 908.
5. Frost, H. J.; Raj, R. J. Am. Ceram. Soc. 1982, Vol. 65, C19.
6. McGeary, R. K. J. Am. Ceram. Soc. 1961, Vol. 44, 513.
7. Westman, A. E. R.; Hugill, H. R. J. Am. Ceram. Soc. 1930, Vol. 13, 767.
8. Milewski, J. V. Adv. Ceram. Mater. 1986, Vol. 1, 1.
9. Wakeman, R. J. Powder Technol. 1975, Vol. 11, 297.
10. Sohn, H. Y.; Moreland, C. Can. J. Chem. Eng. 1968, Vol. 46, 162.
11. Bierwagen, G. P.; Saunders, T. E. Powder Technol. 1974, Vol. 10, 111.
12. Furnas, C. C. Indust. Eng. Chem. 1931, Vol. 23, 1052.
13. Andreasen, A. H. M.; Andersen, J.; Kolloid, Z. 1930, Vol. 50, 217.
14. Funk, J. E.; Dinger, D. R. Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 1994.
15. Burk, R.; Apte, P. Am. Ceram. Soc. Bulletin. 1987, Vol. 66, 1390.
16. Roosen, A.; Bowen, H. K. J. Am. Ceram. Soc. 1988, Vol. 71, 970.
17. Shanefield, D. J. Organic Additives and Ceramic Processing; 2nd ed.; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 2000.
18. Onoda, G. Y., Jr. In Ceramic Processing Before Firing; Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 235–251.
19. Moreno, R. Am. Ceram. Soc. Bulletin. 1992, Vol. 71, 1521; 1992, Vol. 71, 1647.
- 20a. Cesarano, J., III.; Aksay, I. A.; Bleier, A. J. Am. Ceram. Soc. 1988, Vol. 71, 250.
- 20b. Cesarano, J., III.; Aksay, I. A. J. Am. Ceram. Soc. 1988, Vol. 71, 1062.
21. Howard, K. E. U. S. Patent 5,234,712, 1993.
22. Bernhardt, C. Adv. Colloid Interface Sci. 1988, Vol. 29, 79.
23. Bortzmeyer, D. In Materials Science and Technology; Vol. 17A: Processing of Ceramics, Part I; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 127–152.
24. Glass, S. J.; Ewsuk, K. G. MRS Bulletin. 1997, Vol. 22 (12), 24.
25. Takahashi, H.; Shinobara, N.; Okumiya, M.; Uematsu, K.; Junichiro, T.; Iwamoto, Y.; Kamiya, H. J. Am. Ceram. Soc. 1995, Vol. 78, 903.
26. Uematsu, K. Powder Technol. 1996, Vol. 88, 291.
27. Niesz, D. E.; McCoy, G. L.; Wills, R. R. In Materials Science Research, Vol. 11: Processing of Crystalline Ceramics; Palmour, H., III., Davis, R. F., Hare, T. M.; Plenum: New York, 1978, pp. 41–48.
28. Aydin, I.; Briscoe, B. J.; Ozkan, N. MRS Bulletin. 1997, Vol. 22 (12), 45.
- 29a. Strijbos, S.; van Groenou, A. B.; Vermeer, P. A. J. Am. Ceram. Soc. 1979, Vol. 62, 57.
- 29b. van Groenou, A. B. Powder Metallurgy Int. 1978, Vol. 10, 206.
- 29c. Strijbos, S.; Rankin, P. J.; Klein Wassink, R. J.; Bannink, J.; Oudemans, G. Powder Technol. 1977, Vol. 18, 187.
- 29d. Strijbos, S. Powder Technol. 1977, Vol. 18, 209.
30. Lannutti, J. J. MRS Bulletin. 1997, Vol. 22 (12), 38.
31. Welzen, J. T. A. M. In Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials; Brook, R. J. ed.; Pergamon: Oxford, 1991, pp. 112–120.
32. Zheng, J.; Reed, J. S. J. Am. Ceram. Soc. 1988, Vol. 71, C456.
33. Nies, C. W.; Messing, G. L. J. Am. Ceram. Soc. 1984, Vol. 67, 301.
34. Di Milia, R. A.; Reed, J. S. J. Am. Ceram. Soc. 1983, Vol. 66, 667.
35. Fries, R.; Rand, B. In Materials Science and Technology, Vol. 17A: Processing of Ceramics, Part I; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 153–187.

36. Ceramic Fabrication Processes; Kingery, W. D. ed.; MIT Press: Cambridge, MA, 1958, pp. 5–51.
37. Adcock, D. S.; McDowall, I. S. J. *Am. Ceram. Soc.* 1957, Vol. 40, 355.
38. Aksay, I. A.; Schilling, C. H. In *Advances in Ceramics, Vol. 9: Forming of Ceramics*; The American Ceramic Society: Columbus, OH, 1984, pp. 85–93.
39. Tiller, F. M.; Tsai, C.-D. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 882.
40. Fennelly, T. J.; Reed, J. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, Vol. 55, 264.
41. Lange, F. F.; Miller, K. T. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1987, Vol. 66, 1498.
42. Mistler, R. E.; Twiname, E. R. *Tape Casting—Theory and Practice*; The American Ceramic Society: Westerville, OH, 2000.
43. Williams, J. C. In *Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 9*; Wang, F.F. Y. ed.; Academic Press: New York, 1976, pp. 331–364.
44. Mistler, R. E.; Shanefield, D. J.; Runk, R. B. In *Ceramic Processing Before Firing*; Onoda, G. Y., Jr., Hench, L. L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 411–448.
45. Mistler, R. E. In *Ceramic Processing*; Terpstra, R. A., Pex, P. P. A. C., DeVries, A. H. eds.; Chapman & Hall: London, 1995, pp. 147–173.
46. Hellebrand, H. In *Materials Science and Technology, Vol. 17A: Processing of Ceramics, Part I*; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 189–265.
47. Chou, Y. T.; Ko, Y. T.; Yan, M. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, C280.
48. Janney, M. A. U. S. Patent No. 4,894,194, January 16, 1990.
49. Janney, M. A.; Omatete, O. O. U. S. Patent No. 5,028,362, July 2, 1991, U. S. Patent No. 5,145,908, September 8, 1992.
50. Omatete, O. O.; Janney, M. A.; Strehlow, R. A. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1991, Vol. 70, 1641.
51. Young, A. C.; Omatete, O. O.; Janney, M. A.; Menchhofer, P. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 612.
52. Sarkar, P.; Nicholson, P. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 1987.
53. Janney, M. A. In *Ceramic Processing*; Terpstra, R. A., Pex, P. P. A. C., DeVries, A. H. eds.; Chapman & Hall: London, 1995, pp. 174–211.
54. Pels Leusden, C. O. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J. ed.; Pergamon: Oxford, 1991, pp. 131–135.
55. Schuetz, J. E. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1986, Vol. 65, 1556.
56. Buckingham, E. *Proc. Am. Soc. Test. Mater.* 1921, Vol. 21, 1154.
57. Reiner, M. *Kolloid Z.* 1926, Vol. 39, 80.
58. Robinson, G. C. In *Ceramic Processing Before Firing*; Onoda, G. Y., Jr., Hench, L.L. eds.; Wiley: New York, 1978, pp. 391–407.
59. Brady, G. A.; Hilmas, G. E.; Halloran, J. W. *Ceram. Trans.* 1995, Vol. 51, 301.
60. Van Hoy, C.; Barda, A.; Griffith, M.; Halloran, J. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 152.
61. German, R. M.; Bose, A. *Injection Molding of Metals and Ceramics*; Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1997.
62. Mutsuddy, B. C.; Ford, R. G. *Ceramic Injection Molding*; Chapman & Hall: New York, 1995.
63. Evans, J. R. G. In *Materials Science and Technology, Vol. 17A: Processing of Ceramics, Part I*; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 267–311.
64. German, R. M.; Hens, K. F.; Lin, S.-T. *P. Amer. Ceram. Soc. Bulletin.* 1991, Vol. 70, 1294.
65. Mangels, J. A.; Trela, W. In *Advances in Ceramics, Vol. 9: Forming of Ceramics*; The American Ceramic Society: Columbus, OH, 1984, pp. 220–233.
66. Chong, J. S.; Christianson, E. B.; Baer, A. D. *J. Appl. Polym. Sci.* 1971, Vol. 15, 2007.
67. Kochan, D. *Solid Freeform Manufacturing*; Elsevier: New York, 1993.
68. Kai, C. C.; Fai, L. K. *Rapid Prototyping*; Wiley: New York, 1997.

69. Dimos, D.; Danforth, S. C.; Cima, M. J. eds. *Solid Freeform and Additive Fabrication*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1999, Vol. 542.
70. Danforth, S. C.; Dimos, D.; Prinz, F. B. eds. *Solid Freeform and Additive Fabrication*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000, Vol. 625.
71. Griffith, M. L.; Halloran, J. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 2601.
72. Cawley, J. D.; Heuer, A. H.; Newman, W. S.; Mathewson, B. B. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1996, Vol. 75, 75.
73. Agarwala, M. K.; Bandyopadhyay, A.; van Weeren, R.; Safari, A.; Danforth, S. C.; Lagrana, N. A.; Jamalabad, V. K.; Whalen, P. J. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1996, Vol. 75, 61.
74. Beaman, J. J. *Solid Freeform Fabrication*; Kluwer Academic Publishers: Boston, MA, 1997.
75. Sachs, E.; Cima, M.; Cornie, J.; Brancazio, D.; Brecht, J.; Curodeau, A.; Fan, T.; Khanuja, S.; Lauder, A.; Lee, J.; Michaels, S. *Ann. CIRP*. 1993, Vol. 42, 257.
76. Grau, J. E.; Uhland, S. A.; Moon, J.; Cima, M. J.; Sachs, E. M. J. *Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 2080.
77. Moon, J.; Grau, J. E.; Cima, M. J.; Sachs, E. M. J. *Am. Ceram. Soc.* 2001, Vol. 83, 2401.
78. Blazdell, P. F.; Evans, J. R. G.; Edirisinghe, M. J.; Shaw, P.; Binstead, M. J. *J. Mater. Sci. Lett.* 1995, Vol. 14, 1562.
79. Teng, W. D.; Edirisinghe, M. J.; Evans, J. R. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80, 486.
80. Teng, W. D.; Edirisinghe, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 1033.
81. Cesarano, J.; Segalman, R.; Calvert, P. *Ceram. Industry*. 1998, Vol. 148, 94.
82. Deegan, R. D.; Bakajin, O.; Dupont, T. F.; Huber, G.; Nagel, S. R.; Witten, T.A. *Nature*. 1997, Vol. 389, 827.
83. Guo, J. J.; Lewis, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 2345.
84. Chiu, R. C.; Cima, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 2557; 1993, Vol. 76, 2769.
85. Hu, M. S.; Thouless, M. D.; Evans, A. G. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 1301.
86. Dong, C.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1082.
- 87a. Cima, M. J.; Dudziak, M.; Lewis, J. A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1087.
- 87b. Cima, M. J.; Lewis, J. A.; Defoe, A. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1192.
88. German, R. M. *Int. J. Powder Metall.* 1987, Vol. 23, 237.
89. Masia, S.; Calvert, P. D.; Rhine, W. E.; Bowen, H. K. *J. Mater. Sci.* 1989, Vol. 24, 1907.
90. Bonekamp, B. C.; Veringa, H. J. In *Materials Science and Technology*, Vol. 17A: *Processing of Ceramics, Part I*; Brook, R. J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 343–387.
91. Weeks, M. J.; Laughner, J. W. *Adv. Ceram.* 1987, Vol. 21, 793.
92. Uematsu, K.; Miyashita, M.; Kim, J-Y.; Kato, Z.; Uchida, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 2170.

## 7. СПЕКАНИЕ КЕРАМИК. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

### 7.1. ВВЕДЕНИЕ

Для получения керамик с требуемой микроструктурой и свойствами необходимо проводить процесс спекания порошковых заготовок. Широкое распространение процессов спекания привело к развитию множества вариантов их проведения. На практике, для получения керамического материала с заданным набором свойств, необходимо определить микроструктуру, обеспечивающую такие свойства, и подобрать условия ее формирования. Таким образом, основная цель исследования процессов спекания заключается в том, чтобы понять, как параметры процесса спекания влияют на эволюцию микроструктуры. Такого рода информация полезна при подборе условий и оптимизации параметров изготовления материалов с требуемой микроструктурой.

Один из подходов к развитию понимания процесса спекания заключается в нахождении связи между кинетикой спекания материала (или ее изменением) и контролируемыми переменными процесса спекания. Такая связь может быть найдена опытным путем при анализе кинетики спекания при различных условиях, или путем теоретического анализа при помощи моделирования процесса спекания. Теоретический анализ и экспериментальные исследования, проведенные за последние 50 лет, позволили получить глубокое качественное понимание процессов спекания с точки зрения движущих сил, действующих механизмов, а также влияния основных технологических параметров, таких как размер частиц порошка, температура спекания и прикладываемое давление. Тем не менее, существующие модели спекания и базы данных, содержащие сведения о большинстве представляющих интерес систем оказываются не эффективными при количественном описании процесса спекания. Из-за этих недостатков модели спекания подвергаются критике.

В таблице 7.1 приведены некоторые наиболее важные параметры процесса спекания, иллюстрирующие масштаб описанной проблемы [1]. В целом, характеристики материала и параметры процесса спекания представляют собой набор параметров, полезных при проведении модельных экспериментов и проведении теоретического анализа. Некоторые параметры, такие как температура спекания, приложенное давление, средний размер частиц порошка и атмосфера, могут контролироваться с высокой степенью точности. Другие, такие как свойства исходного порошка и плотность упаковки частиц, сложнее поддаются контролю, однако они оказывают существенное влияние на процесс спекания. Несмотря на наличие некоторой информации о кинетике процесса спекания, наличие результатов характеристики материалов и наличие баз данных, содержащих сведения о материалах, наиболее важные сведения для описания процесса спекания по-прежнему отсутствуют. Это особенно остро ощущается в отношении таких фундаментальных параметров, как энергия поверхности и энергия границ зерен (и соответствующих им значений коэффициентов диффузии). Недостаток информации в сочетании со сложностью реальных керамических систем существенно затрудняет количественную оценку характера их спекания.

В этой главе будут рассмотрены некоторые фундаментальные основы процесса спекания. Для того, чтобы происходило спекание, свободная энергия системы должна уменьшаться. *Кривизна* свободной поверхности и приложенное давление (при наличии) являются основными стимулами или *движущими силами* спекания. Однако для осуществления процесса спекания в течение приемлемого времени необходимо также

учитывать кинетику массопереноса. В кристаллических материалах массоперенос преимущественно осуществляется *диффузией* атомов, ионов или других заряженных частиц. Диффузия в твердом теле может идти несколькими путями, определяющими *механизмы диффузии* и, следовательно, механизмы спекания. Скорость диффузии зависит от типа и концентрации *дефектов* в твердом теле, поэтому важно понимание дефектной структуры материала и понимание изменений концентрации дефектов. Также необходимо понимание того, каким образом концентрация и химия дефектов зависит от ключевых параметров, таких как температура и атмосфера спекания, наличие растворенных веществ (легирующих добавок).

Таблица 7.1

**Важные параметры процесса спекания керамики.**

<p><i>Кинетика процесса:</i>          Морфология частиц порошка          Эволюция пор: размер, форма, расстояние между порами          Эволюция зерна: размер и форма          Плотность: зависимость от времени и температуры          Размер зерна: зависимость от времени и температуры          Эффекты вводимых добавок на уплотнение и рост зерна</p> <p><i>Модели:</i>          Рост перешейка          Изменение площади поверхности          Усадка          Уплотнение на поздних стадиях          Рост зерна: пористые и плотные системы, сегрегация примесных атомов на границах зерен, сегрегация примесных атомов на поверхности пор, отрыв пор от границ зерен          Одновременное уплотнение и рост зерна</p> <p><i>Базы данных:</i>          Коэффициенты диффузии: анионов и катионов, в решетке (в объеме), на границе зерна и поверхности          Энергия поверхности, энергия границы раздела фаз          Давление паров используемых компонентов          Растворимость и диффузия газов          Коэффициент диффузии растворенных веществ          Фазовое равновесие</p>	<p><i>Параметры материалов и процесса спекания:</i>          Подготовка порошка: размер частиц, форма, распределение по размерам          Распределение легирующих веществ или вторых фаз          Консолидация порошка: плотность и распределение пор по размерам          Спекание: скорость нагрева и температура          Прикладываемое давление          Атмосфера</p> <p><i>Измеряемые характеристики:</i>          Рост перешейка          Усадка, плотность и скорость уплотнения          Изменение площади поверхности          Размер зерен, размер пор и расстояние между порами          Распределение вводимых добавок          Прочность, электропроводность и другие структурно-чувствительные свойства</p>
--	--

Для прогнозирования вида зависимости скорости спекания от основных параметров процесса должны быть сформулированы и решены уравнения, описывающие поток вещества (с учетом соответствующих граничных условий). Массоперенос может быть рассмотрен как поток атомов (ионов) или, что эквивалентно, как поток вакансий, направленный в противоположную сторону. Согласно законам Фика, описывающим диффузию, поток может быть рассмотрен с точки зрения градиента концентрации диффундирующих частиц. Однако уравнения, описывающие диффузию, принимают более обобщенную форму при использовании понятия *химического потенциала* (молярной свободной энергии Гиббса). С этой точки зрения массоперенос направлен из областей с

высоким химическим потенциалом в области с низким химическим потенциалом. В неорганических твердых телах разные ионы или заряженные частицы диффундируют с разной скоростью, но массоперенос должен происходить таким образом, чтобы сохранялась стехиометрия и электронейтральность твердого тела. Таким образом, диффузия разных ионов твердого тела согласована между собой, и эта согласованная диффузия называется *амбиполярной диффузией*.

## 7.2. ДВИЖУЩИЕ СИЛЫ СПЕКАНИЯ

Как и другие необратимые процессы, спекание сопровождается снижением свободной энергии системы. Причины, вызывающее снижение свободной энергии, обычно называют *движущими силами спекания*. К ним относят:

1. кривизну поверхности частиц;
2. внешнее приложенное давление;
3. химическую реакцию.

### 7.2.1. Кривизна поверхности

При отсутствии внешнего приложенного давления и химических реакций, движущей силой спекания является кривизна поверхности частиц (рисунок 7.1). Рассмотрим один моль порошка, состоящего из сферических частиц радиусом  $a$ . Число частиц порошка в одном моле равно:

$$N = \frac{3M}{4\pi a^3 \rho} = \frac{3V_m}{4\pi a^3}, \quad (7.1)$$

где  $\rho$  – плотность частиц (предполагается, что частицы не содержат пор),  $M$  – молекулярная масса, а  $V_m$  – молярный объем.

Суммарная площадь поверхности системы частиц равна:

$$S_A = 4\pi a^2 N = \frac{3V_m}{a}. \quad (7.2)$$

Если  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия частиц (т.е. поверхностная энергия, отнесенная на единицу площади), то свободная поверхностная энергия  $E_s$ , связанная с системой частиц, равна:

$$E_s = \frac{3\gamma_{sv} V_m}{a}. \quad (7.3)$$

При получении единого плотного тела из одного моля частиц возникает выигрыш (снижение) свободной поверхностной энергии системы. Спекание обусловлено стремлением системы понизить свою поверхностную энергию.

Принимая  $\gamma_{sv} = 1$  Дж/м<sup>2</sup>,  $a = 1$  мкм и  $V_m = 25 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, получим  $E_s = 75$  Дж/моль.

### 7.2.2. Внешнее приложенное давление

При отсутствии химических реакций, внешнее приложенное давление вносит основной вклад в движущую силу спекания, если оно прикладывается в течение значительного времени на этапе нагрева, как, например, в случаях горячего прессования и

горячего изостатического прессования (рисунок 7.1). Кривизна поверхности частиц также вносит свой вклад в движущую силу спекания, но этот вклад для большинства реальных систем намного меньше вклада внешнего давления. Внешнее давление воздействует на систему частиц, и работа, оказываемая давлением (силой) на 1 моль частиц, может быть выражена как:

$$W = p_a V_m, \quad (7.4)$$

где  $p_a$  – приложенное давление, а  $V_m$  – молярный объем.

$W$  представляет собой движущую силу спекания, возникающую при приложении давления. Для  $p_a = 30$  МПа – типичного значения давления, прикладываемого при горячем прессовании, и  $V_m = 25 \times 10^{-6} \text{ м}^3$  получим  $W = 750$  Дж.

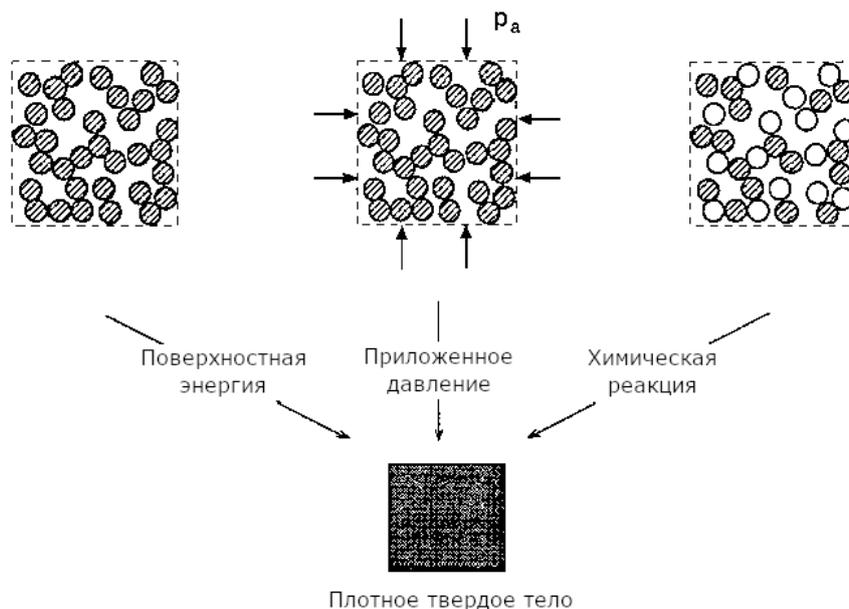


Рисунок 7.1. Схематическое изображение, демонстрирующее три основных движущих силы спекания: кривизну поверхности (снижение свободной энергии поверхности), приложенное внешнее давление и химическую реакцию

### 7.2.3. Химические реакции

Протекание химической реакции в принципе может рассматриваться как движущая сила спекания, если эта реакция способствует процессу уплотнения (рисунок 7.1). Изменение свободной энергии в результате химической реакции описывается следующим выражением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}, \quad (7.5)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,3 Дж/(К·моль)),  $T$  – абсолютная температура, а  $K_{eq}$  – константа равновесия реакции.

Принимая  $T = 1000$  К и  $K_{eq} = 10$ , получим  $\Delta G^0 \approx 20\,000$  Дж/моль. Выигрыш (снижение) энергии за счет протекания химической реакции значительно превосходит выигрыш, вызванный приложением внешнего давления. Намеренная организация химических реакций при уплотнении технических керамик на практике используется

редко, поскольку при одновременном протекании химической реакции и спекания существенно затруднен контроль микроструктуры получаемого материала (см. Главу 11).

### 7.3. ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Движущие силы предоставляют возможность для спекания (провоцируют его), но для осуществления спекания требуется организация массопереноса, который в кристаллических твердых телах происходит посредством диффузии атомов, ионов или молекул. Реальная структура кристаллических твердых тел не идеальна. При любой температуре они содержат различные несовершенства, называемые *дефектами*. Именно благодаря наличию этих дефектов в кристаллических твердых телах возможен диффузионный массоперенос. Поскольку дефекты контролируют скорость массопереноса, они определяют и скорость таких процессов, как спекание, рост зерен и ползучесть.

Причины возникновения дефектов в кристаллических твердых телах могут быть структурными, поскольку атомы (или ионы) выстроены не идеально при полной занятости узлов кристаллической решетки, и химическими, поскольку неорганические соединения могут иметь отклонения от стехиометрического состава, определяемого валентностью атомов. Существуют различные типы дефектов кристаллической решетки, которые могут быть разделены на следующие группы: (1) *точечные* дефекты, (2) *линейные* (одномерные) дефекты и (3) *плоские* (двумерные) дефекты. При описании точечных дефектов рассматривается некоторая точка в кристаллической решетке и ее ближайшее окружение. К точечным дефектам относят *вакансии* или отсутствие атомов в узле решетки, атомы *внедрения* (межузельные атомы), расположенные между узлами решетки, и атомы *замещения*, расположенные в узлах решетки в позициях, обычно занимаемых атомами другого типа. Схематическое изображение точечных дефектов для простой кристаллической решетки (например, решетки чистого металла) приведено на рисунке 7.2. Точечные дефекты, образующиеся в кристаллических решетках чистых веществ (т.е. вакансии и собственные межузельные атомы), иногда называют собственными дефектами.

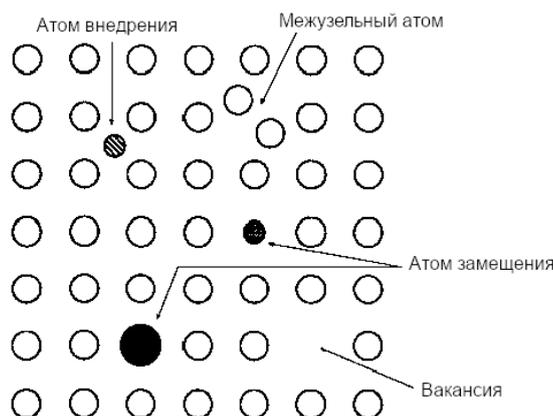


Рисунок 7.2. Точечные дефекты в простой кристаллической решетке

Большая часть дальнейшего повествования будет посвящена точечным дефектам в кристаллических решетках, содержащих ионы различных элементов (т.е. решеткам керамических материалов). Линейные дефекты, обычно называемые *дислокациями*, характеризуются смещениями в периодической структуре решетки в определенных направлениях. Они играют важнейшую роль в пластической деформации металлов. К плоским дефектам относят свободные поверхности, границы зерен, дефекты упаковки и плоскости кристаллографического сдвига.

### 7.3.1. Точечные дефекты и химия дефектов

Ключевое различие между точечными дефектами в керамиках и металлах заключается в том, что в керамиках дефекты могут иметь заряд. У чисто ионного соединения со стехиометрической формулой  $MO$ , состоящего из металла  $M$  (со степенью окисления  $+2$ ) и кислорода  $O$  (со степенью окисления  $-2$ ), точечными дефектами могут являться вакансии и межузлия (причем как  $M$ , так и  $O$ ). Эти *ионные* дефекты могут быть либо заряженными, либо нейтральными. Помимо существования единичных точечных дефектов, могут образовываться кластеры дефектов за счет объединения нескольких дефектов друг с другом. Также могут существовать *электронные* (или валентные) дефекты, состоящие из квазисвободных электронов или дырок (отсутствующих электронов). Если соединение содержит небольшое количество растворенных (или примесных) атомов  $Mf$ , то в кристаллической решетке возможно появление дефектов замещения или внедрения  $Mf$ , которые также могут быть либо заряженными, либо нейтральными.

Другое важное различие между керамическими и металлическими системами заключается в том, что состав керамики может стать нестехиометрическим при отжиге в соответствующей газовой атмосфере (например, при отжиге в атмосфере с контролируемым парциальным давлением кислорода). Химическое соединение (твердое тело) стремится привести свою структуру в соответствие окружающей его атмосфере, если в ней содержатся химические элементы, входящие в состав соединения. Это стремление приводит к изменению состава и изменению типа и концентрации дефектов. Например, отжиг оксидной керамики  $MO$  в атмосфере с низким парциальным давлением кислорода может привести к образованию керамики с дефицитом по кислороду  $MO_{1-x}$ , в которой будут преобладать вакансии кислорода (вакансии, расположенные в узлах, занимаемых кислородом). С другой стороны, отжиг в атмосфере с более высоким парциальным давлением кислорода может привести к образованию оксида с дефицитом атомов металла  $M_{1-y}O$ , в котором будут преобладать вакансии металла.

Заряженные дефекты в твердых телах могут взаимодействовать друг с другом аналогично тому, как взаимодействуют друг с другом ионы в растворах (или ионы и электроны). Кристаллическое твердое тело может быть рассмотрено как нейтральная среда, в которой растворены заряженные дефекты. Это сходство между взаимодействием ионов в растворах и взаимодействием дефектов в твердом теле привело к появлению такой области знания как *химия дефектов*, описывающей основные методы изучения эффектов, связанных с наличием точечных дефектов в твердом теле. Эти методы обычно применимы к довольно низким концентрациям дефектов. Как правило, имеется большое различие между *собственными дефектами*, возникающими термически в чистых соединениях, и *посторонними (примесными) дефектами*, вызванными внешними воздействиями, например примесями и атмосферой. Подробное рассмотрение точечных дефектов и химии дефектов в оксидах металлов приведены в работах [2] и [3].

### 7.3.2. Обозначения Крегера-Винка

Для описания точечных дефектов в ионных кристаллах используется стандартное обозначение, называемое *обозначением Крегера-Винка*. В этом обозначении дефект определяется относительно идеальной кристаллической решетки и описывается тремя символами: основным символом, нижним индексом и верхним индексом. Например, в обозначении  $M_L^C$  основной символ  $M$  обозначает конкретный тип атома, а если речь идет о вакансии главный символ заменяется на  $V$ . Подстрочный индекс  $L$  обозначает положение в идеальной решетке, в котором находится дефект, а надстрочный индекс  $C$  описывает *эффективный заряд* (или относительный заряд) дефекта значение которого равно

разности валентностей между дефектом в рассматриваемом положении  $L$  и атомом, занимающим положение  $L$  в идеальной кристаллической решетке. Эффективный заряд записывается следующим образом:

Положительный эффективный заряд:  $C = \bullet$

Отрицательный эффективный заряд:  $C = '$

Нейтральный эффективный заряд:  $C = x$

Электронные дефекты обозначаются следующим образом: квазисвободный электрон обозначается как  $e'$ , а отсутствующий электрон (электронная дырка) как  $h^\bullet$ . Пример использования обозначений Крегера-Винка для описания некоторых дефектов в  $Al_2O_3$  представлен в таблице 7.2. Концентрация дефектов обозначается квадратными скобками, например,  $[V_O^{\bullet\bullet}]$  и  $[Ti_{Al}^\bullet]$ . Концентрация электронов и дырок –  $[e']$  и  $[h^\bullet]$  – обычно записывается как  $n$  и  $p$ , соответственно.

Таблица 7.2

Обозначения Крегера-Винка для некоторых дефектов в  $Al_2O_3$ .

Обозначение	Дефект
$Al_i^{\bullet\bullet}$	Ион Al в межузлии
$V_O^{\bullet\bullet}$	Вакансия кислорода
$Mg'_{Al}$	Атом замещения Mg (замещает Al)
$Ti^\bullet_{Al}$	Атом замещения Ti (замещает Al)
$e'$	Квазисвободный электрон
$h^\bullet$	Отсутствующий электрон или дырка

### 7.3.3. Взаимодействие дефектов

Процесс образования дефектов может быть описан по аналогии с процессом протекания химической реакции. Следуя этой аналогии, взаимодействие дефектов также может быть записано в виде химической реакции, при условии выполнения следующих правил сохранения:

1. *Сохранение массы*: в процессе взаимодействия дефектов должен поддерживаться баланс массы. Масса системы при взаимодействии дефектов не растет и не падает. Вакансии имеют нулевую массу. Электронные дефекты не влияют на баланс массы.

2. *Сохранение электронейтральности*: кристаллическое тело должно оставаться электрически нейтральным. Это означает, что для полной реакции сумма положительных эффективных зарядов должна быть равна сумме отрицательных эффективных зарядов.

3. *Сохранение отношения узлов решетки*: отношение числа узлов катионов к числу узлов анионов в кристалле остается постоянным. Например, в соединении MO соотношение узлов M и O должно оставаться в соотношении 1:1. В ходе взаимодействия дефектов узлы решетки могут возникать или исчезать, но это должно происходить таким образом, чтобы соотношение узлов в решетке сохранялось.

Для демонстрации описанных правил рассмотрим процесс образования дефектов при растворении MgO в  $Al_2O_3$ . Исходя из величин ионных радиусов  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в шестикоординированном состоянии, ионы Mg могут образовывать твердый раствор *замещения*. С другой стороны, в структуре  $Al_2O_3$  треть октаэдрических пустот между плотноупакованными ионами O свободна, поэтому вполне возможно, что ионы Mg могут образовывать твердый раствор *внедрения*. Какая из реакций (замещения или внедрения) имеет более низкую энергию не известно. Однако известно, что в  $Al_2O_3$  на каждые две катионные позиции приходится три анионные.

Рассмотрим реакцию замещения. Для включения двух атомов магния в катионные позиции необходимы две позиции алюминия и две кислорода. Поскольку используются

только две кислородные позиции, то можно предположить, что третья позиция будет вакантной. На этом этапе, исходя из правил сохранения массы и отношения узлов решетки, реакцию образования дефектов можно записать в виде:

$$2MgO \frac{Al_2O_3}{>} > 2Mg_{Al} + 2O_o + V_o. \quad (7.6)$$

Предполагая, что дефекты полностью ионизированы, что считается наиболее вероятным для твердого раствора, и накладывая на выражение (7.6) правило сохранения электронейтральности получим:

$$2MgO \frac{Al_2O_3}{>} > 2Mg'_{Al} + 2O_o^x + V_o^{**}. \quad (7.7)$$

Таким образом, выполняются правила сохранения массы, заряда и соотношения узлов кристаллической решетки.

С другой стороны, вместо образования вакансий по кислороду также возможно образование межузельных атомов Al, для которых можно записать следующее выражение:

$$3MgO \frac{Al_2O_3}{>} > 3Mg'_{Al} + 3O_o^x + Al_i^{***}. \quad (7.8)$$

Однако это уравнение неверно, поскольку масса и соотношение узлов не сохраняются.

Рассмотрим реакцию внедрения. Если ионы Mg занимают межузлия, то реакцию можно записать в виде:

$$3MgO \frac{Al_2O_3}{>} > 3Mg_i^{**} + 3O_o^x + 2V_{Al}'''. \quad (7.9)$$

Возможно также, что Mg образует как дефекты замещения, так и дефекты внедрения. В этом случае реакцию можно записать в виде:

$$3MgO \frac{Al_2O_3}{>} > 2Mg'_{Al} + Mg_i^{**} + 3O_o^x. \quad (7.10)$$

Проверку сохранения массы, электронейтральности и соотношения узлов решетки в уравнениях (7.9)–(7.10) читателю предлагается провести самостоятельно. Образование атомов внедрения не создает новых узлов решетки, но должно учитываться при проверке сохранения массы и заряда.

### 7.3.4. Концентрация дефектов

Концентрация дефектов может быть определена с использованием подходов статистической термодинамики, но эквивалентным подходом также является рассмотрение процесса образования дефектов как химической реакции, в которой существует константа химического равновесия, определяемая из закона действующих

масс. В общем виде, реакция, в которой реагенты А и В приводят к получению продуктов С и D имеет вид:



где a, b, c и d – количество молей реагентов и продуктов.

В состоянии равновесия и при фиксированной температуре выполняется закон действующих масс. В предположении, что активность исходных реагентов и продуктов реакции равна их концентрации, закон действующих масс дает следующее выражение:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \quad (7.12)$$

где величины в скобках обозначают концентрации, а  $K$  – константа химического равновесия задается уравнением Аррениуса (7.13).

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right), \quad (7.13)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии реакции,  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура.

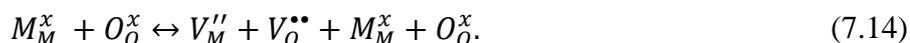
Использование уравнений (7.12) и (7.13) для описания реакций образования дефектов требует, чтобы концентрация дефектов была выражена в виде *долей узлов решетки*, занятых тем или иным дефектом. В случае малой концентрации дефектов, концентрация ионов в обычных для них узлах принимается равной единице. Для реакций с участием газообразных частиц за концентрацию газа принимается его парциальное давление. Рассмотрение применения закона действующих масс будет приведено в двух последующих разделах.

### 7.3.5. Собственные дефекты

Двумя наиболее распространенными типами собственных дефектов в ионных кристаллах являются *дефекты по Шоттки* и *дефекты по Френкелю*.

#### 7.3.5.1. Дефекты по Шоттки

Образование дефекта по Шоттки может быть рассмотрено как перенос катиона и аниона из занимаемых ими узлов решетки на внешнюю поверхность, а образовавшиеся при этом вакансии остаются внутри кристалла (рисунок 7.3). Для сохранения электронейтральности кристалла вакансии должны образовываться в стехиометрическом соотношении. Для оксида металла MO в предположении, что дефекты полностью ионизированы, реакция образования дефектов может быть записана в виде:



$M_M^x$  и  $O_O^x$  содержатся с обеих сторон уравнения (7.14) и сокращаются, поэтому итоговая реакция может быть записана в виде:

$$null \rightleftharpoons V_M'' + V_O^{\bullet\bullet}, \quad (7.15)$$

где *null* (также записывается как nil или zero) означает формирование дефектов из бездефектной решетки.

В предположении, что реакция достигла равновесия, применение закона действующих масс дает выражение:

$$K_S = [V_M''] [V_O^{\bullet\bullet}] = \exp\left(\frac{-\Delta G_S}{RT}\right), \quad (7.16)$$

где  $K_S$  – константа равновесия, а  $\Delta G_S$  – изменение свободной энергии при формировании дефектов по Шоттки (по уравнению 7.15).

Для сохранения электронейтральности должно выполняться равенство  $[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}]$ , поэтому выражение (7.16) принимает следующий вид:

$$[V_M''] = [V_O^{\bullet\bullet}] = \exp\left(\frac{-\Delta G_S}{2RT}\right). \quad (7.17)$$

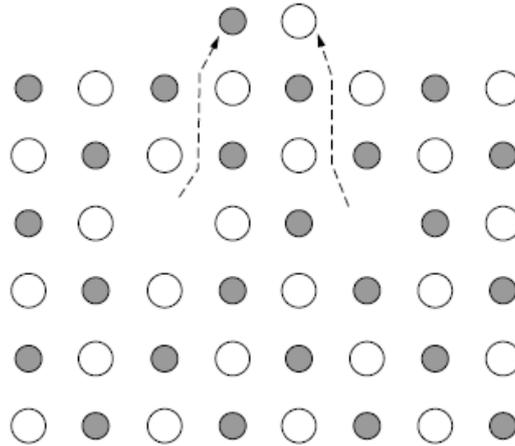
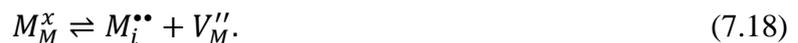


Рисунок 7.3. Схематическое изображение образования дефектов по Шоттки

### 7.3.5.2. Дефекты по Френкелю

Формирование дефекта по Френкелю происходит, когда ион из узла кристаллической решетки перемещается в межузлие, оставляя после себя вакансию (рисунок 7.4). Для соединения МО в предположении, что дефект полностью ионизирован, образование дефекта по Френкелю в катионном узле может быть записано как:



Константа равновесия реакции равна:

$$K_F = [M_i^{\bullet\bullet}] [V_M''] = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{RT}\right), \quad (7.19)$$

где  $\Delta G_F$  – изменение свободной энергии при формировании дефектов по Френкелю.

Применив условие электронейтральности  $[M_i^{\bullet\bullet}] = [V_M'']$ , получим:

$$[M_i^{**}] = [V_M''] = \exp\left(\frac{-\Delta G_F}{2RT}\right). \quad (7.20)$$

Соответствующие уравнения можно также записать и для образования дефектов по Френкелю для анионных узлов. Следует отметить, что образование катионных и анионных дефектов по Френкелю не связано условием электронейтральности, поэтому концентрация межузельных катионов не обязательно должна быть равна концентрации межузельных анионов.

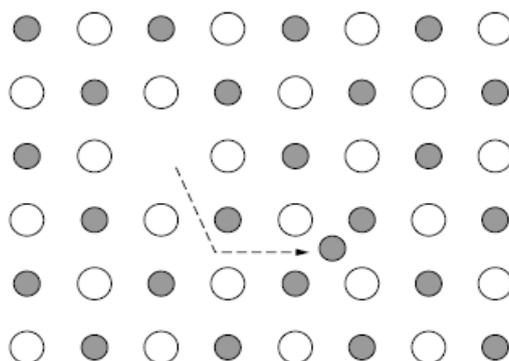


Рисунок 7.4. Схематическое изображение образования дефектов по Френкелю

### 7.3.6. Посторонние (примесные) дефекты

Как было отмечено ранее, появление посторонних дефектов в кристаллическом твердом теле связано с внешними условиями, такими как атмосфера (способствующая нарушению стехиометрического состава) и наличие растворенных веществ (или примесей).

#### 7.3.6.1. Нарушение стехиометрического состава

Равновесие ионных твердых тел (например, оксида MO) с окружающей атмосферой, содержащей аналогичные элементы (например, O<sub>2</sub>), может оказать существенное влияние на дефектность структуры. Оксиды элементов с постоянной валентностью (например, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>) имеют незначительное отклонение от стехиометрического состава, тогда как для оксидов элементов с переменной валентностью (например, NiO, CoO, FeO и TiO<sub>2</sub>) отклонение от стехиометрического состава может быть существенным.

При любой заданной температуре и заданном составе оксид должен находиться в равновесии с парциальным давлением кислорода. В противном случае твердое тело будет отдавать или поглощать кислород до тех пор, пока не достигнет этого равновесия. Когда оксид отдает кислород в реакции *восстановления*, он делает это с формированием *кислородных вакансий* в решетке, при этом электроны, которые были связаны с ионами O<sup>2-</sup> высвобождаются в твердое тело. Общая реакция может быть записана в виде:



Создание вакантных кислородных узлов приводит к изменению соотношения катионов и анионов, то есть к *нарушению стехиометрии*. Константа равновесия реакции равна:

$$K_R = n^2[V_O^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{1/2} = K_R^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_R}{RT}\right), \quad (7.22)$$

где концентрация газообразного кислорода принимается за его парциальное давление,  $K_R^0$  – постоянная величина, а  $\Delta G_R$  – изменение свободной энергии при осуществлении реакции восстановления.

Для сохранения условия электронейтральности  $n = 2[V_O^{\bullet\bullet}]$ . Подставив это условие в уравнение (7.22), получим:

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = \left(\frac{K_R}{4}\right)^{1/3} p_{O_2}^{-1/6}. \quad (7.23)$$

Когда оксид поглощает кислород, реакцию *окисления* можно записать как поглощение кислородных вакансий, при этом заряд нейтрализуется путем объединения с электроном и образования *дырки* (отсутствие электрона) в валентной зоне:



Константа равновесия имеет вид:

$$K_O = \frac{p^2}{[V_O^{\bullet\bullet}]p_{O_2}^{1/2}} = K_O^0 \exp\left(\frac{-\Delta G_O}{RT}\right). \quad (7.25)$$

Важно отметить, что, поскольку окисление и восстановление – один и тот же термодинамический процесс, идущий в разных направлениях, реакции, приведенные для их описания, не являются независимыми. Например, реакция восстановления (7.21) в сочетании с условием равновесия собственных электронных дефектов (7.26) приводит к реакции окисления (7.24).



Существует множество способов записи реакций окисления и восстановления, которые могут быть выбраны из соображения удобства описания процессов образования или исчезновения отдельных дефектов. Например, окисление также можно рассматривать как наращивание кислородной решетки и создание катионных вакансий, которые берут свой заряд, соединяясь с электроном, создавая таким образом дырку в валентной зоне. Для оксида МО реакция может быть записана в виде



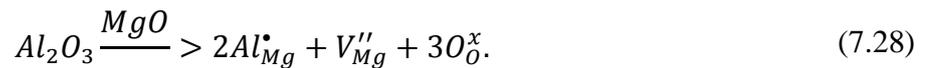
Уравнение (7.27) можно получить, добавив реакцию образования дефектов по Шоттки (7.15) к соотношению (7.24).

### 7.3.6.2. Влияние растворенных добавок

Растворенные вещества (также называемые *легирующими добавками*), присутствующие в твердом теле в концентрациях долей мольного процента, оказывают существенное влияние на спекание. Они относятся к соединениям, которые намеренно вводятся для образования твердого раствора и модификации микроструктуры и свойств

керамик. Термин *алиовалентная (разновалентная)* добавка используется для описания растворенного вещества, в котором валентность катиона отличается от валентности основного катиона. В случае, когда валентность катиона растворенного вещества такая же, как и у катионов основного вещества, добавки называют *изовалентными*. Алиовалентные добавки, в которых валентность катиона больше, чем валентность катионов основного вещества, называют *донорными* добавками. Когда валентность катиона добавки меньше валентности катионов основного вещества, добавка называется *акцепторной*. Например,  $TiO_2$  и  $MgO$  являются для  $Al_2O_3$  донорными и акцепторными добавками, соответственно.

Теперь рассмотрим процесс растворения  $Al_2O_3$  в решетке  $MgO$ . Основываясь на сходстве ионных радиусов, мы можем предположить, что Al заменит Mg с компенсацией заряда, достигаемой одновременным созданием вакантной позиции Mg:



Процессы формирования дефектов (например, по Шоттки или по Френкелю) продолжают находиться в равновесии одновременно с протеканием реакции внедрения. Предполагая, что собственные дефекты в  $MgO$  состоят из дефектов типа Шоттки, и следуя уравнению (7.16), запишем:

$$[V_O^{\bullet\bullet}][V_{Mg}'' ] = K_S. \quad (7.29)$$

Условие электронейтральности:

$$[Al_{Mg}^{\bullet}] + 2[V_O^{\bullet\bullet}] = 2[V_{Mg}'' ]. \quad (7.30)$$

Для очень малых концентраций  $Al_2O_3$  справедливо условие  $[Al_{Mg}^{\bullet}] \ll [V_{Mg}'' ]$ , тогда выражение (7.31) указывает на то, что концентрация собственных дефектов не зависит от концентрации  $Al_2O_3$ .

$$[V_O^{\bullet\bullet}] = [V_{Mg}'' ] = K_S^{1/2}. \quad (7.31)$$

По мере протекания реакции внедрения, описанной уравнением (7.28), концентрация Al в твердом растворе увеличивается, и влияние внешних дефектов начинает преобладать. Условие электронейтральности теперь записывается в следующем виде:

$$[Al_{Mg}^{\bullet}] = 2[V_{Mg}'' ]. \quad (7.32)$$

Предполагая, что в ходе реакции внедрения  $Al_2O_3$  прореагировал полностью, концентрация Al в твердом растворе будет равна общей атомной концентрации Al, поэтому:

$$[Al_{Mg}^{\bullet}] = [Al]. \quad (7.33)$$

Поскольку уравнение (7.29) должно применяться для катионных и анионных вакансий, то комбинация уравнения (7.29) с уравнениями (7.32) и (7.33) дает следующее выражение:

$$[V_{O}^{\bullet\bullet}] = \frac{2K_S}{[Al]}. \quad (7.34)$$

Кроме того, из уравнений (7.32) и (7.33) может быть получено и выражение:

$$[V_{Mg}^{\prime\prime}] = \frac{[Al]}{2}. \quad (7.35)$$

### 7.3.6.3. Диаграмма Брауэра

Изменение концентрации дефектов в зависимости от температуры, парциального давления кислорода или концентрации легирующей добавки описывают полуколичественно с помощью графика в логарифмических координатах, известного как *диаграмма Брауэра*. На рисунке 7.5 показана диаграмма Брауэра, описывающая влияние легирующей добавки  $Al_2O_3$  на химию дефектов  $MgO$ . Аналогичные принципы применимы и для изменения концентрации дефектов в зависимости от температуры или парциального давления кислорода.

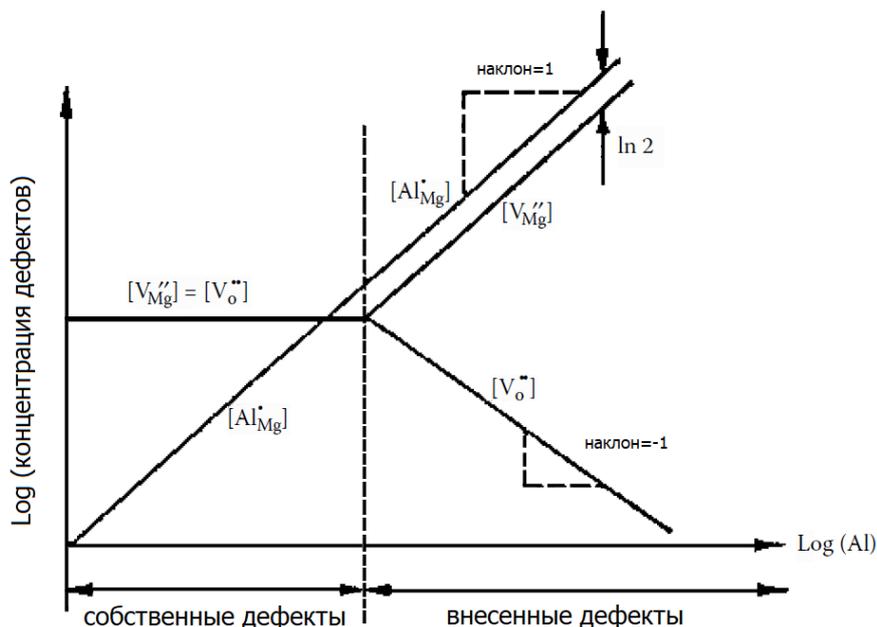


Рисунок 7.5. Диаграмма Брауэра для  $MgO$ , легированного  $Al_2O_3$ . Концентрация дефектов показана как функция концентрации  $Al$

Как показано на рисунке 7.5, диаграмма Брауэра дает оценку суммарного изменения концентрации дефектов при одновременном протекании различных реакций образования дефектов. В принципе, число взаимодействий дефектов, которые могут быть записаны для данной системы, почти безгранично, но на практике число дефектов, которые должны быть учтены при описании структурно-чувствительных свойств (например, электропроводности или кинетики спекания), невелико. Наиболее важны доминирующие

(преобладающие) типы дефектов, однако некоторые прочие типы дефектов также могут оказывать влияние на интересующие (целевые) свойства материала. К реакциям образования дефектов обычно относят:

1. Образование внутренних ионных дефектов (по Шоттки или Френкелю).
2. Образование внутренних электронных дефектов.
3. Окисление и восстановление.
4. Образование твердых растворов (включение растворенных добавок).

Кроме того, при описании этих реакций всегда необходимо записывать уравнение для условия электронейтральности объемного кристаллического материала. Задачи, требующие построения диаграмм Брауэра, приведены в конце главы.

### 7.3.7. Химия дефектов и спекание

Подводя промежуточный итог, можно сказать, что концентрация точечных дефектов и, следовательно, скорость переноса вещества через кристаллическую решетку, может быть изменена при изменении следующих переменных: температуры, парциального давления кислорода (изменение атмосферы) и концентрации легирующих элементов. Вернемся к рассмотрению системы, состоящей из MgO, легированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Если скорость спекания MgO лимитируется диффузией кислородных вакансий, то согласно уравнению (7.34) добавление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет приводить к уменьшению скорости спекания. С другой стороны, если лимитирующим механизмом является диффузия вакансий магния, то добавление Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличит скорость спекания (согласно уравнению (7.35)). На практике управлять скоростью спекания путем изменения дефектной структуры материала не так просто, как может показаться исходя из рассмотренного выше примера. Основная проблема заключается в том, что для большинства систем не ясен механизм, лимитирующий скорость спекания. Другая проблема заключается в том, что во время спекания могут действовать более одного механизма, и относительные скорости переноса различными механизмами могут меняться в зависимости от условий спекания. Кроме того, другие факторы, такие как однородность упаковки частиц порошка в прессовке, оказывают значительное влияние на скорость спекания и могут подавить эффекты, вызванные изменением дефектной структуры.

## 7.4. ДИФфуЗИЯ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Вопросы диффузии в твердых телах подробно обсуждаются во многих работах, в том числе в концепции Шьюмана [4] и математическом описании Франка [5]. Краткую трактовку ключевых понятий дают обзорные статьи Говарда и Лидиарда [6], Аткинсона [7].

### 7.4.1. Законы диффузии Фика

В простейшем представлении о диффузии предполагается, что движение диффундирующих частиц обусловлено наличием некоторого градиента концентрации, при этом особенности атомного строения кристаллической решетки и наличие дефектов в расчет не принимаются. Такой *континуальный подход* к описанию диффузии похож на подход к описанию теплопередачи. Концентрация диффундирующих частиц может изменяться в зависимости от расстояния и времени. Когда концентрация не зависит от времени, процесс диффузии описывается *первым законом Фика*, который гласит, что

поток диффундирующих частиц  $J$  (количество частиц, пересекающих единицу площади, перпендикулярную к направлению потока за единицу времени) пропорционален градиенту концентрации  $dC/dx$  и направлен в область с меньшей концентрацией. Первый закон Фика для случая одномерной системы имеет вид:

$$J_x = -D \frac{dC}{dx}, \quad (7.36)$$

где константа пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом диффузии* или *диффузионной проницаемостью* и в системе СИ имеет размерность  $\text{м}^2/\text{с}$  (но чаще выражается в  $\text{см}^2/\text{с}$ ).

Коэффициент диффузии является свойством материала и является наиболее полезным параметром, характеризующим скорость диффузионного массопереноса. Обычно коэффициент в значительной степени зависит от температуры и состава материала, хотя в некоторых предельных случаях, например при малой концентрации диффундирующих частиц, коэффициент диффузии можно считать независимым от состава.

В твердом теле концентрация, не зависящая от времени, редко наблюдается экспериментально. Поэтому концентрацию обычно рассматривают как функцию времени  $t$ . Эта функция представлена *вторым законом Фика*, который для случая одномерной системы имеет вид:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (7.37)$$

Второй закон Фика может быть выведен из первого при использовании принципа сохранения массы. Для одномерной системы рассмотрим область между двумя плоскостями  $[x_1, (x_1 + dx)]$ , изображенными на рисунке 7.6. Концентрация растворенного вещества схематически показана на рисунке 7.6а как функция расстояния  $x$ . Поскольку  $dC/dx$  при  $x_1$  больше, чем  $dC/dx$  при  $x_1 + dx$ , то  $J(x_1)$  будет больше  $J(x_1 + dx)$ , как показано на рисунке 7.6б. Если  $J(x_1) > J(x_1 + dx)$ , и выполняется закон сохранения массы, то концентрация растворенного вещества в области, лежащей между  $x_1$  и  $x_1 + dx$  должна увеличиваться. Скорость изменения концентрации внутри элемента единичной площади, перпендикулярного оси  $x$ , и имеющего толщину  $dx$  равна:

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{x_1} dx = J(x_1) - J(x_1 + dx). \quad (7.38)$$

Если  $dx$  мало, то  $J(x_1 + dx)$  можно связать с  $J(x_1)$  следующим выражением:

$$J(x_1 + dx) = J(x_1) + \left(\frac{dJ}{dx}\right)_{x_1} dx. \quad (7.39)$$

Подставляя (7.39) в (7.38) и используя (7.36) для  $J$ , получим:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = -\frac{d}{dx} \left(-D \frac{dC}{dx}\right) = D \frac{d^2C}{dx^2}. \quad (7.40)$$

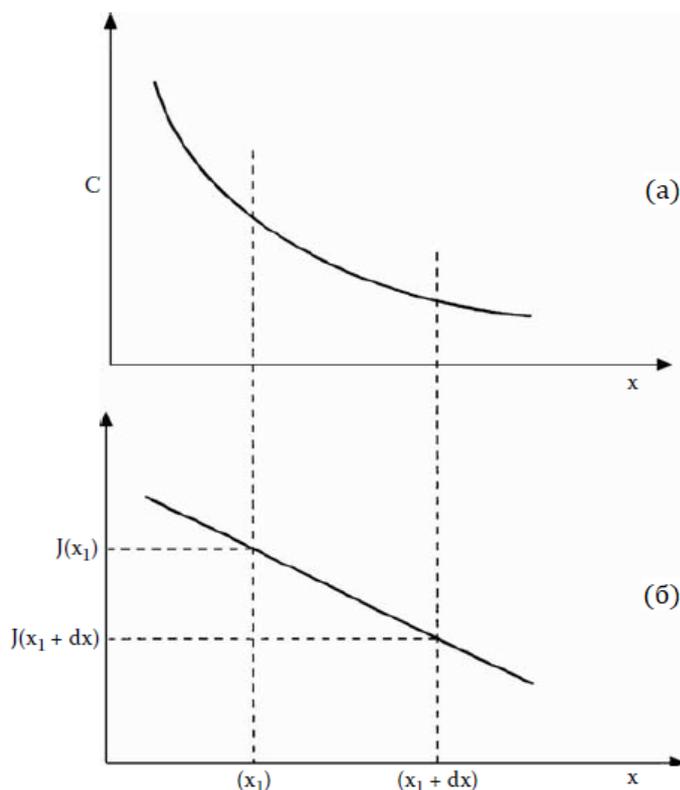


Рисунок 7.6. Зависимость концентрации  $C$  от расстояния  $x$  (а), зависимость потока  $J$  от расстояния  $x$  (б)

Уравнение (7.37) может быть решено при экспериментально подобранных граничных условиях. Например, распространенным методом измерения величины  $D$  является нанесение на плоскую поверхность толстого образца тонкой пленки материала, содержащего радиоактивные изотопы, с последующим отжигом в течение фиксированного времени. В этом методе определяется зависимость концентрации диффундировавших вглубь образца радиоактивных изотопов от расстояния от поверхности. Рассмотрение такой экспериментальной системы сводится к рассмотрению диффузии тонкого плоского источника в полубесконечном твердом теле. Если начальная толщина пленки, содержащей радиоактивные изотопы, мала по сравнению с расстоянием, на которое изотопы диффундируют, то решение уравнения (7.37) дает:

$$C = \frac{C_0}{(\pi D^* t)^{1/2}} \exp\left(\frac{-x^2}{4D^* t}\right), \quad (7.41)$$

где  $C$  – концентрация изотопа на расстоянии  $x$  от поверхности,  $t$  – время отжига, а  $C_0$  – начальная (при  $t = 0$ ) концентрация изотопа (моль на единицу площади),  $D^*$  – коэффициент диффузии изотопа или *коэффициент диффузии трассирующего элемента*.

Графическое представление уравнения (7.41) приведено на рисунке 7.7. Зависимость натурального логарифма концентрации  $\ln C$  от квадрата пройденного расстояния  $x^2$  представляет собой линию с наклоном  $-1/(4D^* t)$ , из которой можно найти величину  $D^*$ . Решения уравнения (7.37) для систем различной геометрии и при различных граничных условиях можно найти в работах [5] и [8] (описывающих преобразование подходов, обычно используемых при описании процесса теплопередачи).

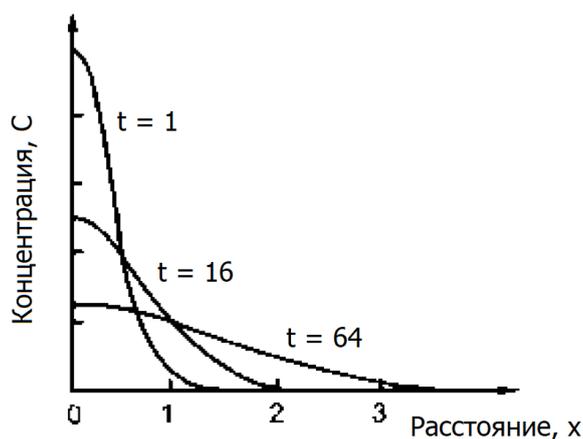


Рисунок 7.7. Графическое представление решения второго закона Фика для тонкого плоского источника ионов, диффундирующих в полубесконечное тело. Кривые показывают зависимость концентрации ионов от глубины проникновения. Цифрами обозначено время отжига

### 7.4.2. Атомистические диффузионные процессы

На атомном уровне диффузию можно рассматривать как периодически повторяющиеся перескоки атомов из одного положения (узла) решетки в другое, осуществляемые через энергетический (потенциальный) барьер, отделяющий одно положение от другого (рисунок 7.8). Величина потенциального барьера называется *энергией активации*. Эти периодически повторяющиеся перескоки атомов, при которых атом диффундирует по узлам решетки в произвольном направлении сродни броуновскому движению, и их называют *случайным блужданием*. Диффузию такого рода можно рассматривать как задачу случайного блуждания, позволяющую определить связь между наблюдаемым макроскопическим коэффициентом диффузии, частотой и расстоянием перескоков.

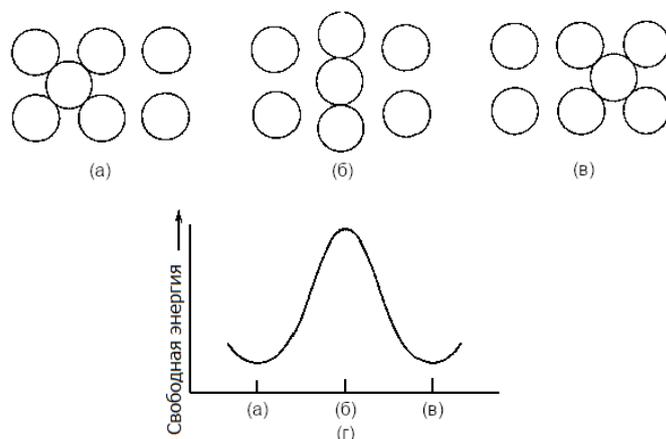


Рисунок 7.8. Схематическая диаграмма, показывающая последовательность состояний, при переходе атома из одного положения в решетке в другое (а)-(в), и соответствующее этому изменению свободной энергии решетки (г)

Рассмотрим две соседние плоскости А и В, находящиеся на расстоянии  $\lambda$  в кристаллическом твердом теле и имеющие градиент концентрации вдоль оси  $x$  (рисунок 7.9). Предположим, что количество диффундирующих атомов, отнесенных к единице площади в плоскости А, равно  $n_A$ , а в плоскости В равно  $n_B$ . Рассматриваются только перемещения влево и вправо, то есть те, которые дают изменение положения вдоль оси  $x$ . Вероятность  $P$  того, что атом в любой момент времени будет иметь достаточную величину энергии для преодоления энергетического барьера  $q$ , равна:

$$P = \exp\left(\frac{-q}{kT}\right), \quad (7.42)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.

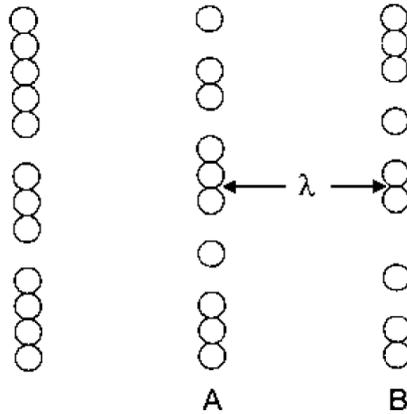


Рисунок 7.9. Плоскости атомов с градиентом концентрации

Число атомов (на единицу площади плоскости А), обладающих достаточной энергией для преодоления энергетического барьера от А до В в любой момент времени, равно  $n_A P = n_A \exp(-q/kT)$ .

Если атомы колеблются (или осциллируют) вокруг своих средних положений с частотой  $\nu$ , и частота колебаний одинакова во всех шести ортогональных направлениях, то *поток* атомов (то есть число атомов, проходящих через единицу площади в единицу времени) от А до В составляет  $(\nu/6) n_A \exp(-q/kT)$ . Аналогично поток атомов от В к А равен  $(\nu/6) n_B \exp(-q/kT)$ . Таким образом, суммарный поток атомов от А к В равен:

$$J = \frac{\nu}{6} (n_A - n_B) \exp\left(\frac{-q}{kT}\right). \quad (7.43)$$

Если  $\lambda$  – расстояние между соседними плоскостями, то величину  $(n_A - n_B)$  можно связать с концентрацией (то есть с числом атомов, приходящихся на единицу объема), полагая, что  $n_A/\lambda = C_A$  и  $n_B/\lambda = C_B$ . В этом случае получим:

$$J = \frac{\nu\lambda}{6} (C_A - C_B) \exp\left(\frac{-q}{kT}\right). \quad (7.44)$$

Предположим, что  $C$  изменяется достаточно медленно. В этом случае  $C_A - C_B = \lambda(dC/dx)$ , а уравнение (7.44) примет следующий вид:

$$J = -\frac{\nu\lambda^2}{6} \exp\left(\frac{-q}{kT}\right) \frac{dC}{dx}. \quad (7.45)$$

Уравнение (7.45) идентично закону Фика с коэффициентом диффузии  $D$ , равным:

$$D = \frac{\nu\lambda^2}{6} \exp\left(\frac{-q}{kT}\right). \quad (7.46)$$

Для большинства диффундирующих атомов величина  $q$  слишком мала, и более удобным является использование величин  $Q = N_A q$  и  $R = N_A k$ , где  $Q$  – энергия активации, отнесенная на моль вещества,  $N_A$  – число Авогадро,  $R$  – универсальная газовая

постоянная. Кроме того, величину  $\nu\lambda^2/6$  обычно записывают как  $D_0$ . Подставив новые обозначения в уравнение (7.46), получим:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right). \quad (7.47)$$

Этот способ записи коэффициента диффузии  $D$  подчеркивает экспоненциальную зависимость от температуры и использует для обозначения энергии активации общепринятую размерность (Дж/моль). Данные по коэффициентам диффузии некоторых керамик приведены на рисунке 7.10.

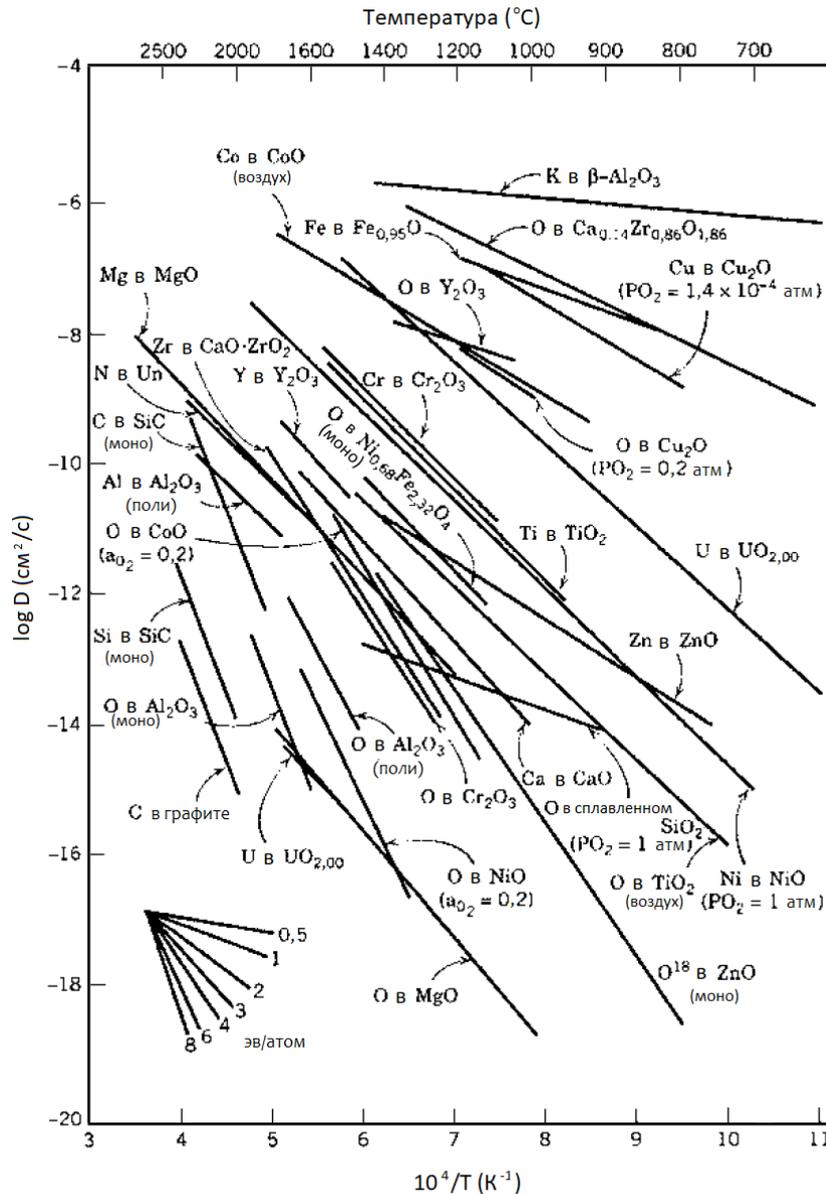


Рисунок 7.10. Данные по коэффициентам диффузии для некоторых керамик. В некоторых случаях приведенные данные разнятся приблизительно на 10 порядков. Энергия активации может быть оценена по углу наклона [12]

Принимая энергию активации  $q$  равной  $\Delta h - T\Delta s$ , где  $\Delta h$  – энтальпия, а  $\Delta s$  – энтропия диффузии атома, уравнение (7.46) примет вид:

$$D = \frac{v\lambda^2}{6} \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta h}{kT}\right). \quad (7.48)$$

Сравнение уравнения (7.48) с уравнением (7.47) показывает, что:

$$D_0 = \frac{v\lambda^2}{6} \exp\left(\frac{\Delta s}{k}\right). \quad (7.49)$$

Частота колебаний атомов относительно их средних положений (частота Дебая) составляет  $10^{13} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , а  $\lambda \approx 0,2 \text{ нм}$ , то есть  $v\lambda^2/6 \approx 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ . Данные показывают, что величина  $D_0$  для диффузии по межузельному и вакансионному механизмам лежит в диапазоне от  $10^{-7}$  до  $10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для заданного класса материалов значения  $D_0$  и  $Q/RT_m$  (где  $T_m$  – температура плавления) являются практически постоянными [9]. Для галогенидов щелочных металлов (NaCl, LiF и т. д.)  $D_0 \approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $Q/RT_m \approx 22,5$ , тогда как для оксидов (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.)  $D_0 \approx 3,8 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $Q/RT_m \approx 23,4$ .

### 7.4.3. Механизмы диффузии

Типы дефектов определяют различные пути массопереноса, а диффузия по ним определяет основные механизмы массопереноса. К ним относят: диффузию, происходящую в объеме кристаллической решетки (объемную диффузию), диффузию, происходящую вдоль границ раздела кристаллических решеток в поликристаллах (зернограничную диффузию) и диффузию, происходящую вдоль внешней поверхности кристаллической решетки (поверхностную диффузию).

#### 7.4.3.1. Объемная диффузия

Объемная диффузия реализуется путем перемещения точечных дефектов в объеме кристаллической решетки. В зависимости от типа дефектов (вакансий или атомов внедрения) диффузия может происходить по *вакансионному* или *межузельному* механизму. Вакансионная и межузельная диффузии на сегодняшний день являются наиболее важными механизмами объемной диффузии.

##### *Вакансионный механизм*

Атом, находящийся в регулярном узле кристаллической решетки, обменивается местами с вакантным узлом (вакансией) (рисунок 7.11а). Движение атома противоположно движению вакансии, поэтому мы можем отслеживать движение атома (то есть диффузию атома) или, что эквивалентно, движение вакансии (то есть диффузию вакансии). Несмотря на то, что коэффициенты диффузии атомов и вакансий связаны, они не равны. Атом может диффундировать только в том случае, если вакансия расположена в соседнем узле решетки, а вакансия может перемещаться в любой из ближайших соседних занятых узлов. Таким образом, число скачков атома будет пропорционально доле узлов, занятых вакансиями  $C_v$ . Коэффициент диффузии атомов (или коэффициент самодиффузии)  $D_a$  и коэффициент диффузии вакансий  $D_v$ <sup>68</sup> связаны следующим соотношением:

<sup>68</sup> Под коэффициентом диффузии вакансий здесь следует понимать коэффициент их подвижности (прим.ред.)

$$D_a = C_v D_v. \quad (7.50)$$

Значение концентрации вакансий в кристаллической решетке, как было показано ранее, определяется температурой, наличием примесей и окружающей атмосферой. Следует отметить, что при диффузии вакансий поток вакансий должен быть компенсирован равным по величине и противоположным по направлению потоком атомов, в противном случае вакансии будут накапливаться в кристалле, приводя к образованию пор. Образование пор действительно может происходить при взаимной диффузии атомов двух материалов, имеющих сильно различающиеся коэффициенты диффузии.

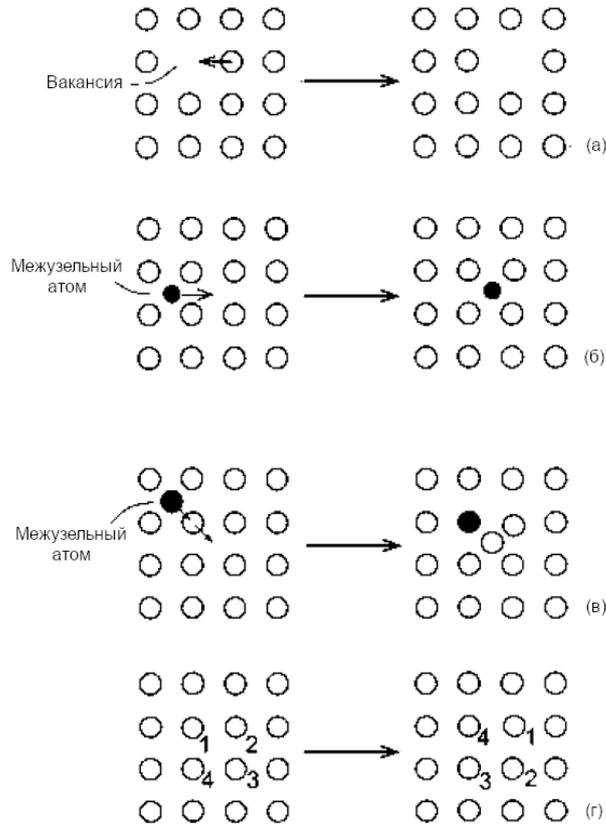


Рисунок 7.11. Объемная диффузия (а) вакансионный механизм, (б) межузельный механизм, (в) диссоциативный механизм и (г) кольцевой механизм

### Межузельный механизм

При условии достаточно малых размеров, растворенные атомы примесей или атомы основного вещества могут находиться в межузлиях решетки и перемещаться в соседние межузлия (рисунок 7.11б). Соотношение, аналогичное уравнению (7.50), будет иметь следующий вид:

$$D_a = C_i D_i, \quad (7.51)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии по межузлиям, а  $C_i$  – концентрация атомов, находящихся в межузлиях.

### *Диссоциативный механизм*

Если искажения кристаллической решетки становятся слишком большими (препятствующими диффузии по межузельному механизму), то движение межузельных атомов может происходить за счет диссоциативного механизма: атом из узла решетки замещается соседним атомом внедрения (рисунок 7.11в). Эти два атома не обязательно должны быть одного и того же типа.

### *Механизм прямого обмена (кольцевой механизм)*

Атомы меняются местами путем вращения по кругу без участия дефекта (рисунок 7.11г). В обмене одновременно могут участвовать несколько атомов. Значительное мгновенное искажение решетки в сочетании с большими изменениями энергии, возникающими в результате электростатического отталкивания, делает этот механизм маловероятным в ионных кристаллах.

### **7.4.3.2. Зернограничная диффузия**

В поликристаллических материалах кристаллы (или зерна) отделены друг от друга областями, характеризующимися нарушением порядка (разориентировкой), называемыми *границами зерен*. Из-за сильной дефектной структуры границ зерен можно ожидать, что диффузия по границам будет идти быстрее, чем в объеме соседних зерен. Предполагается, что ширина области границы зерна составляет 0,5–1 нм. При постоянной ширине границы зерен, доля твердого тела, занятого границей, увеличивается с уменьшением размера зерен, поэтому интенсивность зернограничной диффузии, усредненная по нескольким зернам, зависит от размера зерен.

### **7.4.3.3. Поверхностная диффузия**

Свободная поверхность кристаллического твердого тела не является идеально плоской (рисунок 3.19). Она содержит вакансии (как и объем кристалла), террасы, выступы, ступеньки и адатомы (адсорбированные атомы). Миграция вакансий и движение адатомов обеспечивают основные механизмы поверхностной диффузии. Предполагается, что диффузионный процесс ограничен тонким поверхностным слоем толщиной 0,5–1 нм.

### **7.4.3.4. Соотношение коэффициентов диффузии**

Поскольку атомы на поверхности имеют меньше число соседей, чем атомы в объеме решетки, и менее прочно связаны, то энергия активации поверхностной диффузии будет меньше, чем энергия активации объемной диффузии. Из-за более низкой энергии активации сравнительная значимость поверхностной диффузии возрастает с уменьшением температуры. Как будет показано в следующей главе, это имеет серьезные последствия при спекании.

Часто указывается, что коэффициенты диффузии для объемной диффузии  $D_l$ , зернограничной диффузии  $D_{gb}$  и поверхностной диффузии  $D_s$  возрастают в следующем порядке  $D_l < D_{gb} < D_s$ , а соответствующие им значения энергии активации изменяются как  $Q_l > Q_{gb} > Q_s$ . Однако эти соотношения справедливы не всегда.

### **7.4.4. Типы коэффициентов диффузии**

Для определения коэффициентов диффузии в литературе используется ряд терминов. Они могут характеризовать вид (например, диффузию атомов, межузельную

или вакансионную), диффузионный путь (например, объемную, зернограничную или поверхностную) или определенный процесс (например, самодиффузию или амбиполярную диффузию).

*Коэффициент самодиффузии.* Коэффициент самодиффузии  $D_{self}$  относится к коэффициенту диффузии атомов (или ионов) при случайной диффузии и является важным параметром при спекании. Для объемной диффузии по вакансионному или межузельному механизму  $D_{self}$  задается уравнением (7.50) или (7.51).

*Коэффициент диффузии трассирующего элемента.* Прямое измерение  $D_{self}$  часто оказывается затруднительным. Как было показано ранее, чаще всего измеряют коэффициент диффузии радиоактивного изотопа. Коэффициент диффузии трассирующего элемента  $D^*$ , измеренный в таком эксперименте, оказывается близким к  $D_{self}$ , но не идентичен ему, поскольку движение атома трассирующего элемента не является полностью случайным. Последующие перескоки в определенной степени зависят от предыдущих перескоков атома. Величины  $D_{self}$  и  $D^*$  связаны между собой следующим выражением:

$$D^* = f D_{self}, \quad (7.52)$$

где  $f$  – коэффициент корреляции, зависящий от кристаллического строения и диффузионного механизма [4]. Рассчитанные значения для  $f$  лежат в диапазоне 0,6–1,0 (например, для гранцентрированной кубической решетки (ГЦК) в случае вакансионного механизма  $f = 0,78$ ).

*Коэффициент объемной диффузии.* Коэффициент объемной диффузии  $D_l$  применим к описанию любого диффузионного процесса, происходящего в объеме кристаллической решетки.

*Коэффициент зернограничной диффузии.* Коэффициент зернограничной диффузии  $D_{gb}$  (или  $D_b$ ) характеризует диффузию, происходящую по границам зерен.

*Коэффициент поверхностной диффузии.* Коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  характеризует диффузионный массоперенос, происходящий по свободной поверхности кристалла.

*Коэффициент диффузии дефектов.* Коэффициенты диффузии дефектов относятся к конкретному типу дефектов. Можно, например, указать коэффициент диффузии вакансий  $D_v$  или атомов внедрения  $D_i$ . Коэффициент диффузии дефектов не зависит от их концентрации и определяется уравнениями (7.46) или (7.48).

*Коэффициенты химической, эффективной или взаимной диффузии.* Коэффициенты химической, эффективной или взаимной диффузии  $D$  относятся к диффузии, вызванной наличием градиента химического состава (или химического потенциала). Градиент химического состава может быть, например, задан экспериментально – градиентом активности кислорода, приводящим к миграции ионов в соответствии с имеющимся химическим градиентом. Взаимная диффузия возникает, когда два компонента твердого раствора мигрируют в противоположных направлениях, уменьшая таким образом связанный с ними градиент химического потенциала.

## 7.5. ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Перенос вещества, как было показано ранее, может быть проанализирован с помощью первого закона Фика, путем рассмотрения потока атомов или вакансий, обусловленного наличием градиента *концентрации*. Однако это особый случай процесса массопереноса. Следует допустить возможность того, что на атом действуют и другие движущие силы, такие как градиенты давления, электрический потенциал и т.д. В этом

случае следует рассматривать диффузию как процесс, вызванный наличием градиента *химического потенциала*, а не градиента концентрации. Градиент химического потенциала может возникать, например, из-за наличия градиентов давления или электрического потенциала, а также из-за градиентов концентрации.

### 7.5.1. Определение химического потенциала

Рассмотрим фазу с фиксированными массой и составом, но находящуюся в условиях переменной температуры  $T$  и давления  $p$ . Для бесконечно малого обратимого процесса изменение свободной энергии Гиббса ( $dG$ ) равно:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp = -SdT + Vdp, \quad (7.53)$$

где  $S$  – энтропия, а  $V$  – объем системы.

Для фазы переменного состава, состоящей из  $m$  химических составляющих, из которых  $n_1$  моль вещества  $A_1$ ,  $n_2$  моль  $A_2$ , ...,  $n_m$  моль  $A_m$ , изменение свободной энергии Гиббса будет иметь следующий вид:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2,\dots,n_m} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2,\dots,n_m} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2,n_3,\dots,n_m} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial G}{\partial n_m}\right)_{p,T,n_1,n_2,\dots,n_{m-1}} dn_m. \quad (7.54)$$

Поскольку первые два члена в правой части этого уравнения имеют постоянную массу и состав, то становится возможным использование уравнения (7.53). Теперь, если в рассматриваемую фазу ввести небольшое количество другой (новой) составляющей (например,  $\partial n_k$  моль  $k$ -ой составляющей), и если при этом  $T$ ,  $p$  и другие составляющие  $n$  остаются постоянными, то влияние на свободную энергию Гиббса будет представлено следующим выражением:

$$\mu_k = \left(\frac{\partial G}{\partial n_k}\right)_{T,p,n_1,n_2,\dots,n_{k-1},n_{k+1},\dots,n_m}, \quad (7.55)$$

где  $\mu_k$  – *химический потенциал*  $k$ -го компонента.

Уравнение (7.54) теперь может быть записано в виде:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^m \mu_i dn_i. \quad (7.56)$$

Предположим, что мы увеличиваем число молей фазы, сохраняя  $T$ ,  $p$  и состав постоянными, тогда уравнение (7.56) примет вид:

$$dG_{T,p} = \sum_i \mu_i dn_i. \quad (7.57)$$

Так как  $\mu_i$  зависит только от  $T$ ,  $p$  и состава, они должны оставаться постоянными, поэтому проинтегрировав уравнение (7.57) получим:

$$G = \sum_i \mu_i n_i. \quad (7.58)$$

Для чистого вещества уравнение (7.58) сводится к следующему виду:

$$G = \mu n. \quad (7.59)$$

Таким образом, химический потенциал – это *свободная энергия Гиббса на количество моль* при заданных температуре и давлении. Перейдем к рассмотрению химического потенциала в других системах.

### 7.5.2. Химический потенциал смеси газов

Для 1 моля идеального газа при постоянной температуре  $T$  справедливо соотношение:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V = \frac{RT}{p}, \quad (7.60)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $p$  – давление.

При интегрировании выражения (7.60) получим:

$$G(T, p) = G_0(T) + RT \ln p, \quad (7.61)$$

где  $G_0$  – стандартное значение энергии Гиббса.

Таким образом, можно записать:

$$\mu(T, p) = \mu_0(T) + RT \ln p. \quad (7.61a)$$

Для смеси идеальных газов при постоянной температуре и при постоянном суммарном давлении, следуя уравнению (7.61a), для каждого компонента смеси можно записать:

$$\mu_i(T, p) = \mu_{0i}(T) + RT \ln p_i, \quad (7.62)$$

где  $p_i$  – давление  $i$ -го компонента.

Более наглядно будет соотнести свободную энергию Гиббса или химический потенциал конкретного компонента с его концентрацией, определяемой следующим выражением:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{p_i}{p}, \quad (7.63)$$

где  $n_i$  – число молей каждого компонента в смеси, а  $p$  – общее давление газа.

Уравнение (7.62) теперь может быть записано в виде:

$$\mu_i(T, p, C_i) = \mu_0(T, p) + RT \ln C_i. \quad (7.64)$$

Реальные газы, как известно, не демонстрируют поведения, свойственного идеальным газам. Отклонение от идеального поведения, однако, не слишком велико в довольно широком диапазоне давлений, поэтому уравнения (7.62) – (7.64) дают хорошее приближение к химическому потенциалу реальных газов.

### 7.5.3. Химический потенциал твердых тел и жидкостей

Для твердых и жидких растворов химический потенциал определяется выражением (7.62), в котором  $p_i$  заменяется величиной  $a_i$ , называемой *активностью*:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln a_i. \quad (7.65)$$

Активность чистых жидкостей и твердых тел при некоторых заданных стандартных условиях температуры и давления принимается за единицу. Для других систем активность определяется следующим выражением:

$$a_i = \alpha_i C_i, \quad (7.66)$$

где  $\alpha_i$  – коэффициент активности, а  $C_i$  – концентрация, обычно выражаемая в мольных долях.

Химический потенциал  $i$ -го компонента в жидком или твердом растворе теперь может быть записан в виде:

$$\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln(\alpha_i C_i). \quad (7.67)$$

В случае идеального раствора  $a_i = 1$ .

### 7.5.4. Химический потенциал атомов и вакансий в кристалле

Рассмотрим кристалл, состоящий из химических элементов одного типа и являющийся идеальным (за исключением наличия в нем вакансий). Если в кристалле есть  $N_a$  атомов и  $n_v$  вакансий, то общее число узлов решетки в кристалле равно  $N = N_a + n_v$ , поэтому свободная энергия Гиббса такого кристалла может быть представлена следующим выражением:

$$G = U + n_v g + pV - TS, \quad (7.68)$$

где  $U$  – внутренняя энергия кристалла,  $g$  – энергия образования вакансии.

Конфигурационная энтропия кристалла ( $S$ ) задается соотношением Больцмана, которое для данной системы можно записать в виде:

$$S = k \ln \frac{(N_a + n_v)!}{N_a! n_v!}, \quad (7.69)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана.

Химический потенциал атомов определяется уравнением (7.70):

$$\mu_a = \left( \frac{\partial G}{\partial N_a} \right)_{T,p,n_v}. \quad (7.70)$$

Используя приближение Стирлинга для вычисления факториалов в уравнении (7.69) и применяя уравнение (7.70), получим:

$$\mu_a = \mu_{oa} + p\Omega_a + kT \ln \left( \frac{N_a}{N_a + n_v} \right), \quad (7.71)$$

где  $\mu_{oa}$  – справочная величина и  $\Omega_{oa}$  – объем атома, определяемый выражением (7.72).

$$\left( \frac{\partial V}{\partial N_a} \right)_{T,p,n_v} = \Omega_a. \quad (7.72)$$

Если  $C_a$  – доля узлов решетки кристалла, занятых атомами, то уравнение (7.71) может быть записано в виде:

$$\mu_a = \mu_{oa} + p\Omega_a + kT \ln C_a. \quad (7.73)$$

Уравнение (7.73) показывает, что химический потенциал атомов в кристалле зависит от давления и концентрации атомов. Следует также отметить, что при небольшой концентрации вакансий, члены  $kT \ln \left( \frac{N_a}{N_a + n_v} \right)$  и  $kT \ln C_a$  уравнений (7.71) и (7.73) пренебрежимо малы.

Химический потенциал вакансий определяется выражением:

$$\mu_v = \left( \frac{\partial G}{\partial n_v} \right)_{T,p,N_a}. \quad (7.74)$$

Следуя операциям, проделанным для  $\mu_a$ , получим:

$$\mu_v = \mu_{ov} + p\Omega_v + kT \ln C_v, \quad (7.75)$$

где  $C_v$  – концентрация вакансий (т. е. доля узлов решетки, занятых вакансиями),  $\Omega_v$  – объем вакансий.

Объем вакансии  $\Omega_v$  может быть больше или меньше, чем  $\Omega_a$ , однако далее будем использовать приближение жесткой кристаллической решетки и предполагать, что  $\Omega_a = \Omega_v = \Omega$ .

### 7.5.5. Химический потенциал атомов и вакансий под искривленной поверхностью

Атомы и вакансии под искривленной поверхностью будут иметь различные химические потенциалы (измененные кривизной поверхности) и эта разница будет вызывать диффузионный поток атомов, направленный на уменьшение свободной энергии системы. Свободные поверхности и внутренние границы раздела кристаллических материалов играют важную роль в спекании и других диффузионно-контролируемых процессах, поэтому знание зависимости химического потенциала от кривизны поверхности критически важно для анализа и понимания процесса спекания.

Рассмотрим твердое тело, состоящее из химических элементов одного типа и имеющего выпуклые и вогнутые поверхности (рисунок 7.12), и предположим, что вакансии являются единственным типом точечных дефектов. Площадь выпуклой поверхности можно уменьшить, сократив объем области, расположенной под ней. Этому можно достичь за счет уменьшения концентрации вакансий в этой области. Так как снижение площади поверхности приводит к уменьшению вклада поверхности в свободную энергию системы, то можно ожидать, что концентрация вакансий под выпуклой поверхностью будет ниже стандартного значения (например, относительно плоской поверхности). По аналогии с вышесказанным, можно ожидать, что под вогнутой поверхностью концентрация вакансий будет выше стандартной. Разница в концентрациях вакансий приводит к диффузионному потоку вакансий из вогнутой области в выпуклую или, что тоже самое, диффузионному потоку атомов из выпуклой области в вогнутую.

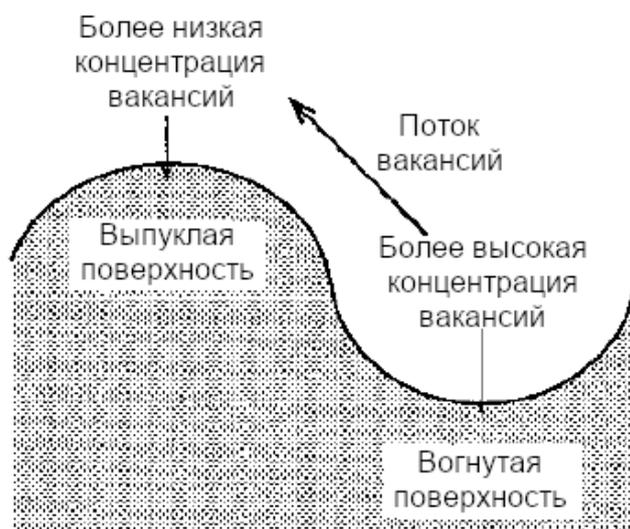


Рисунок 7.12. Схематическое изображение направления потока вакансий на искривленной поверхности. Величина потока атомов равна по величине, но противоположна по направлению потоку вакансий

Метод определения зависимости химического потенциала от кривизны поверхности описан Херрингом в работе [10]. Рассмотрим плавно изогнутую поверхность, изображенную на рисунке 7.13.

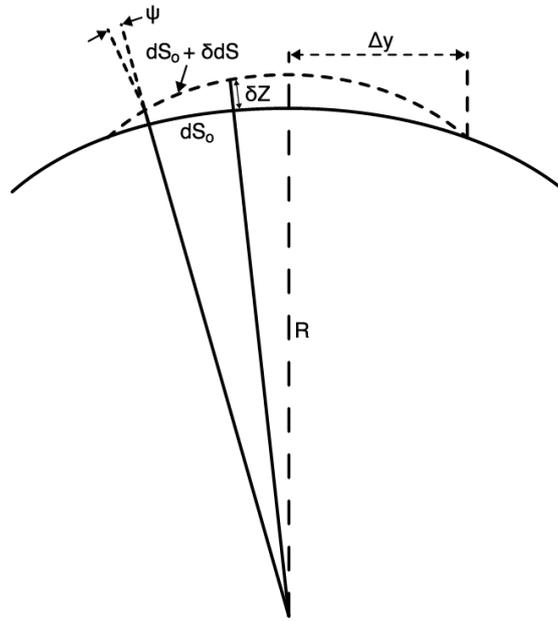


Рисунок 7.13. Бесконечно малый выступ, создающий искривление поверхности.

Непрерывная линия – исходная поверхность,  
пунктирная линия – надстроенная поверхность [10]

Предположим, что мы создадим на поверхности бесконечно малый выступ, взяв атомы из-под поверхности и поместив их на поверхность. В этом случае изменение свободной поверхностной энергии с хорошим приближением задается следующим выражением:

$$\delta \left( \int \gamma_{SV} dS \right) = \int \delta(\gamma_{SV}) dS_0 + \int \gamma_{SV} \delta(dS), \quad (7.76)$$

где  $\delta$  означает небольшое изменение величины,  $\gamma_{SV}$  – удельная поверхностная энергия, а  $dS$  – изменение площади поверхности.

Предположим, что поверхность однородна и изотропна, поэтому первый член в правой части уравнения (7.76) равен нулю. Согласно рисунку 7.13 величина  $\delta(dS)$  определяется выражением:

$$\delta(dS) = (\sec\psi - 1)dS_0 + \delta z \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) dS_0, \quad (7.77)$$

где  $R_1$  и  $R_2$  – два главных радиуса кривизны при  $dS_0$ .

Если  $\Delta y$  мало, то  $R_1$  и  $R_2$  могут считаться постоянными вдоль поверхности. Первым членом в правой части уравнения (7.77) можно пренебречь. Подставив оставшееся выражение в уравнение (7.76), получим:

$$\delta \left( \int \gamma_{SV} dS \right) = \gamma_{SV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \delta v, \quad (7.78)$$

где  $\delta v$  – объем выступа.

Изменение объема в выражении для свободной энергии за счет создания малого выступа описывается следующим выражением:

$$\delta G_v = -p\delta v + \mu_v \frac{\delta v}{\Omega}, \quad (7.79)$$

где  $p$  – среднее гидростатическое давление в кристалле непосредственно под поверхностью,  $\mu_v$  – химический потенциал вакансии, а  $\delta v/\Omega$  представляет собой число вакансий, создаваемых переносом атомов на выступ.

В равновесии сумма изменений энергии, определяемая уравнениями (7.78) и (7.79), будет равна нулю, поэтому получаем:

$$\mu_v = p\Omega + \gamma_{sv} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \Omega. \quad (7.80)$$

Кривизна поверхности  $K$  определяется следующим образом:

$$K = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \quad (7.81)$$

где  $K > 0$  для выпуклой поверхности.

Подставив  $K$  в уравнение (7.80) получим:

$$\mu_v = (p + \gamma_{sv}K)\Omega. \quad (7.82)$$

Как правило, химический потенциал измеряется относительно некоторого эталонного значения  $\mu_{0v}$ , а как было показано ранее,  $\mu_v$  зависит от концентрации вакансий. Таким образом, выражение для  $\mu_v$ , учитывающее не только влияние кривизны поверхности, но и влияние давления и концентрации, может быть записано в виде:

$$\mu_v = \mu_{0v} + (p + \gamma_{sv}K)\Omega + kT \ln C_v. \quad (7.83)$$

Аналогичным образом можно показать, что химический потенциал атомов определяется следующим выражением:

$$\mu_a = \mu_{0a} + (p + \gamma_{sv}K)\Omega + kT \ln C_a. \quad (7.84)$$

Как было показано ранее, выражение  $kT \ln C_a$  в этом уравнении обычно очень мало и может быть принято равным нулю.

Уравнения (7.83) и (7.84) описывают две важные для спекания зависимости. Поскольку члены, содержащие  $C_a$  и  $C_v$ , обычно очень малы, они показывают, что  $\mu_a$  и  $\mu_v$  зависят прежде всего от гидростатического давления в твердом теле и от кривизны поверхности. Слагаемое  $\gamma_{sv}K$ , отвечающее за кривизну поверхности, имеет размерность давления или напряжения, поэтому эффекты, возникающие из-за кривизны поверхности и приложенного давления, могут быть описаны одним и тем же способом. Эта концепция будет использована в следующей главе при рассмотрении моделей спекания.

## 7.6. УРАВНЕНИЯ ДИФФУЗИОННОГО ПОТОКА

Для теоретического анализа процесса спекания требуется сформулировать уравнения диффузионного массопереноса и получить их решения с учетом соответствующих граничных условий. Существуют две эквивалентные формулировки: спекание можно рассматривать с точки зрения диффузии атомов или диффузии вакансий.

В одном измерении выражение, описывающее поток атомов в твердом теле, может быть представлено в общем как [6]:

$$J_x = -L_{ii} \frac{d\mu}{dx}, \quad (7.85)$$

где коэффициент  $L_{ii}$  называется *транспортным коэффициентом*, а  $\mu$  – химический потенциал.

Сравнивая уравнение (7.85) с первым законом Фика (7.36) получим:

$$L_{ii} = D \frac{dC}{d\mu}. \quad (7.86)$$

Используя соотношение между химическим потенциалом и концентрацией, заданное уравнением (7.67), получим:

$$\mu = \mu_0 + kT \ln(\alpha C), \quad (7.87)$$

где  $\alpha$  – коэффициент активности.

Дифференцируя уравнение (7.87) найдем  $dC/d\mu$  и подставляя это значение в уравнение (7.86) получим:

$$L_{ii} = \frac{D_i C}{kT}, \quad (7.88)$$

где  $D_i$  задается выражением (7.89).

$$D_i = D \left( 1 + \frac{d \ln \alpha}{d \ln C} \right)^{-1}. \quad (7.89)$$

Для идеальной системы  $\alpha$  не зависит от концентрации, таким образом  $\ln \alpha$  не зависит от  $\ln C$ , а второй член в скобках в уравнении (7.89) равен нулю. Подставляя уравнение (7.88) в (7.85), найдем уравнение, описывающее поток атомов, в котором, в общем случае,  $D_i$  определяется из уравнения (7.89):

$$J_x = - \frac{D_i C}{kT} \frac{d\mu}{dx}. \quad (7.90)$$

### 7.6.1. Поток атомов

Для твердого тела, состоящего из атомов одного типа, в котором точечные дефекты представлены вакансиями, диффузия атомов или вакансий из одной области в другую не

приводит к изменению общего числа узлов решетки. В заданной области число атомов и число вакансий изменяются пропорционально на равные величины. Диффузионный поток определяется градиентом  $\mu_a - \mu_v$  и, в соответствии с уравнением (7.90), выражается как:

$$J_a = -\frac{D_a C_a}{\Omega kT} \frac{d(\mu_a - \mu_v)}{dx}, \quad (7.91)$$

где  $D_a$  – коэффициент самодиффузии атомов,  $k$  – постоянная Больцмана,  $C_a$  – доля узлов решетки, занятых атомами.

Таким образом, величина диффузионного потока может быть найдена из уравнения (7.91) при соблюдении соответствующих граничных условий.

### 7.6.2. Поток вакансий

При рассмотрении потока вакансий поток атомов при спекании принимается равным по значению и противоположным по знаку потоку вакансий:

$$J_a = -J_v, \quad (7.92)$$

где  $J_v$  выражается уравнением (7.93).

$$J_v = -\frac{D_v C_v}{\Omega kT} \frac{d\mu_v}{dx} = -\frac{D_v}{\Omega} \frac{dC_v}{dx}, \quad (7.93)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий.

Для определения  $J_v$  в уравнение (7.93) требуется подставить выражение, описывающее  $C_v$ . Обычно за  $C_v$  принимается *равновесная* концентрация вакансий, определяемая из следующего условия:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_v} \right)_{T,p,N_a} = 0. \quad (7.94)$$

Таким образом  $\mu_v = 0$ . Предположив, что прикладываемое извне давление отсутствует, и подставив  $\mu_v = 0$  в уравнение (7.83), получим:

$$C_v = C_{0v} \exp\left(-\frac{\gamma_{sv} K \Omega}{kT}\right), \quad (7.95)$$

где  $C_{0v}$  – эталонное значение, обычно принимаемое за концентрацию вакансий под плоской поверхностью.

При условии  $\gamma_{sv} K \Omega \ll kT$ , уравнение (7.91) принимает вид:

$$C_v = C_{0v} \left(1 - \frac{\gamma_{sv} K \Omega}{kT}\right). \quad (7.96)$$

Таким образом для условия равновесия получаем:

$$J_a = \frac{D_v}{\Omega} \frac{dC_v}{dx}, \quad (7.97)$$

где  $C_v$  задается уравнением (7.96).

Здесь следует еще раз упомянуть, что  $C_v$  – это доля узлов решетки, занятых вакансиями.

## 7.7. ДАВЛЕНИЕ ПАРА НАД ИЗОГНУТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Перенос вещества путем испарения и конденсации в процессе спекания обычно рассматривается одновременно с механизмами диффузии в твердой фазе. Скорость массопереноса через паровую фазу принимается пропорциональной значению равновесного давления пара над поверхностью (которое может быть связано со значением  $\mu_a - \mu_v$  под поверхностью). Предположим, что некоторое количество атомов  $dN_a$  удаляется из пара и добавляется к поверхности с сопутствующим уменьшением числа вакансий под поверхностью. Изменение свободной энергии для этой предполагаемой ситуации должно быть равно нулю, таким образом получим:

$$\mu_{vap} = \mu_a - \mu_v, \quad (7.98)$$

где  $\mu_{vap}$  – химический потенциал атомов в паровой фазе.

Давление пара ( $p_{vap}$ ) пропорционально значению  $\exp(\mu_{vap}/kT)$ , следовательно:

$$p_{vap} = p_0 \exp\left(\frac{\mu_a - \mu_v - \mu_0}{kT}\right), \quad (7.99)$$

где  $p_0$  – стандартное значение давления пара, соответствующее некоторому стандартному значению химического потенциала  $\mu_0$ , и обычно принимаемое равное значению давления пара над плоской поверхностью.

Из уравнений (7.83), (7.84) и (7.95) получим:

$$\mu_a - \mu_v = \mu_0 + \gamma_{sv} K \Omega. \quad (7.100)$$

Подставляя выражение (7.100) в (7.99) получим:

$$p_{vap} = p_0 \exp\left(\frac{\gamma_{sv} K \Omega}{kT}\right). \quad (7.101)$$

Это уравнение известно, как уравнение Кельвина. При условии  $\gamma_{sv} K \Omega \ll kT$  оно принимает следующий вид:

$$p_{vap} = p_0 \left(1 + \frac{\gamma_{sv} K \Omega}{kT}\right). \quad (7.102)$$

Для заданной системы, находящейся в изотермических условиях, давление пара над поверхностью увеличивается с увеличением ее кривизны.

## 7.8. ДИФFUЗИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ: АМБИПОЛЯРНАЯ ДИФFUЗИЯ

В большинстве рассуждений, приведенных ранее в этой главе, диффундирующие частицы намеренно рассматривались как незаряженные атомы (или вакансии) с целью избежать влияния на них электростатического воздействия. Однако в большинстве керамик перенос вещества происходит за счет движения заряженных частиц (например, ионов). Для соединений, содержащих более одного типа ионов, можно ожидать, что различные ионы будут иметь различные скорости диффузии. Перенос вещества от источника к стоку должен происходить таким образом, чтобы стехиометрия и электронейтральность твердого тела сохранялись в различных его областях (рисунок 7.14). Кроме этого, необходимо учитывать и другие эффекты. Например, если к системе приложить внешнее электрическое поле, то, в дополнение к диффузии в направлении градиента концентрации, ионы будут перемещаться и под действием этого поля. В отсутствие внешнего электрического поля ионы также сами могут создавать внутреннее поле, которое будет оказывать влияние на их движение.

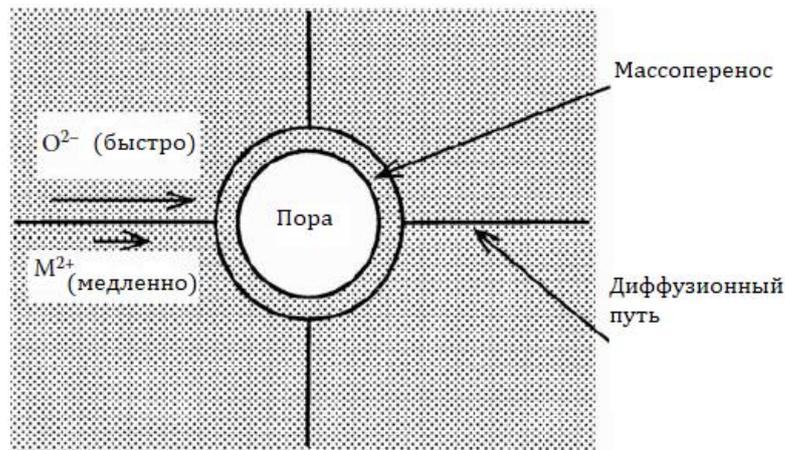


Рисунок 7.14. Схематическое изображение, показывающее, что диффузия различных ионов в ионном кристалле должна быть взаимосвязана для сохранения стехиометрии и электронейтральности всего тела

Рассмотрим диффундирующую частицу с зарядом  $z_i$  (то есть  $z_i = 1$  для иона натрия или  $z_i = -2$  для двухзарядного иона кислорода). В области с электрическим потенциалом равным  $\phi$ , химический потенциал иона увеличивается на величину, равную  $z_i e \phi$ , где  $e$  – заряд электрона. При отсутствии внешнего давления, с помощью уравнения (7.73) можно записать химический потенциал иона в виде:

$$\mu_i = \mu_{0i} + kT \ln C_i + z_i e \phi, \quad (7.103)$$

где  $C_i$  – доля узлов в кристалле, занятых ионами.

Дифференцируя уравнение (7.103) по  $x$  и подставляя результат в уравнение (7.90) для потока атомов, получим:

$$J_{ix} = -D_i \frac{dC_i}{dx} - B_i C_i z_i e E, \quad (7.104)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии ионов,  $E$  – напряженность электрического поля (равная  $d\phi/dx$ ),  $B_i = D_i/kT$  – подвижность ионов.

Первое слагаемое в правой части уравнения (7.104) является знакомым нам выражением, определенным первым законом Фика, тогда как второе слагаемое уравнения характеризует движение ионов в электрическом поле. Применим уравнение (7.104) к системе, состоящей из двух различных типов диффундирующих ионов. Один тип ионов имеет заряд  $z_+$  (положительное число), а другой тип имеет заряд  $z_-$  (отрицательное число). Эта система аналогична системе, состоящей из ионов металла и кислорода в оксиде металла. Если через систему не проходит никакой ток, плотность электрического тока должна быть равна нулю, поэтому справедливо следующее выражение:

$$z_+ J_+ = -z_- J_-. \quad (7.105)$$

Подставив вместо  $J_+$  и  $J_-$  выражение из уравнения (7.104) получим:

$$-z_+ D_+ \frac{dC_+}{dx} - B_+ C_+ z_+^2 e E = z_- D_- \frac{dC_-}{dx} + B_- C_- z_-^2 e E. \quad (7.106)$$

После перегруппировки получим уравнение для  $E$ :

$$E = -\frac{1}{e(B_+ C_+ z_+^2 + B_- C_- z_-^2)} \left( z_+ D_+ \frac{dC_+}{dx} + z_- D_- \frac{dC_-}{dx} \right). \quad (7.107)$$

Для выполнения условия электронейтральности должно выполняться следующее равенство:

$$C_+ z_+ = -C_- z_-. \quad (7.108)$$

Дифференцирование уравнения (7.108) и последующее умножение на  $D_+$  дает:

$$z_+ D_+ \frac{dC_+}{dx} = -z_- D_+ \frac{dC_-}{dx}. \quad (7.109)$$

Подставив (7.109) в (7.107), получим:

$$E = -\frac{z_-}{e(-B_+ z_+ C_- z_- + B_- z_- C_- z_-)} (D_- - D_+) \frac{dC_-}{dx}. \quad (7.110)$$

Подстановка выражения для  $E$  в уравнение (7.104) дает выражение для потока отрицательных ионов:

$$J_- = -\frac{B_- z_- D_+ - B_+ z_+ D_-}{B_- z_- - B_+ z_+} \frac{dC_-}{dx}. \quad (7.111)$$

При замене подвижности ионов  $B_i$  на  $D_i/kT$ , уравнение (7.111) примет вид:

$$J_- = - \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-) dC_-}{D_+ z_+ - D_- z_- dx}. \quad (7.112)$$

И наконец, применив уравнения (7.105) и (7.108) к (7.112) получим:

$$J_+ = - \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-) dC_+}{D_+ z_+ - D_- z_- dx}. \quad (7.113)$$

По аналогии с первым законом Фика эффективный коэффициент диффузии может быть определен как:

$$\bar{D} = \frac{D_+ D_- (z_+ - z_-)}{D_+ z_+ - D_- z_-}. \quad (7.114)$$

Рассмотрим применение уравнения (7.114) на примере  $Al_2O_3$ . Предположим, что ионы полностью ионизированы, диффундирующими частицами являются  $Al^{3+}$  и  $O^{2-}$ . Тогда эффективный коэффициент диффузии равен:

$$\bar{D} = \frac{5D_{Al^{3+}} + D_{O^{2-}}}{3D_{Al^{3+}} + 2D_{O^{2-}}}. \quad (7.115)$$

Рассмотрим два предельных случая.

$$\text{Если } D_{O^{2-}} \gg D_{Al^{3+}}, \text{ тогда } \bar{D} = \frac{5}{2} D_{Al^{3+}}. \quad (7.116)$$

$$\text{Если } D_{Al^{3+}} \gg D_{O^{2-}}, \text{ тогда } \bar{D} = \frac{5}{3} D_{O^{2-}}. \quad (7.117)$$

Из уравнений (7.116) и (7.117) следует, что скорость переноса вещества определяется наиболее медленно диффундирующим ионом, при этом влияние быстро диффундирующих ионов заключается в ускорении движения медленных ионов. Физически диффундирующие с большей скоростью ионы быстрее уменьшают свой градиент концентрации, в сравнении с медленно диффундирующими ионами. При этом совсем небольшое протекание такого диффузионного процесса приводит к установлению большого градиента потенциала. Градиент потенциала имеет тот же знак, что и градиент концентрации, поэтому он замедляет перенос более быстрых ионов и усиливает перенос более медленных. Возрастание потенциала происходит до того момента, пока потоки ионов не окажутся связаны уравнением (7.105).

Совместная диффузия заряженных частиц называется *амбиполярной диффузией*. Она оказывает влияние не только на процесс спекания, но и на другие процессы, в которых наблюдается массоперенос (например, процесс ползучести и образования оксидных слоев на материалах). Более медленные (или самые медленные) диффундирующие частицы, как было отмечено выше, будут контролировать скорость массопереноса. Ситуация усложняется, когда каждый ион может иметь более одного механизма диффузии (например, объемную диффузию и диффузию по границам зерен). Предполагается, что массоперенос будет происходить преимущественно по самому быстрому механизму, поэтому лимитирующим процессом массопереноса становится диффузия *частиц*,

диффундирующих наиболее медленно, но по самому быстрому для них механизму. При рассмотрении механизма, ограничивающего скорость процесса массопереноса, также должны приниматься во внимание различия в эффективной площади и длине диффузионного пути.

В качестве примера на рисунке 7.15 приведена схематическая зависимость логарифма скорости ползучести от логарифма размера зерна при постоянной температуре и приложенном напряжении для  $Al_2O_3$  – системы, для которой известны относительные значения коэффициентов зернограничной и объёмной диффузии:  $D_l^{Al} > D_l^O$  и  $D_b^O > D_b^{Al}$ . При условии, что Al и O являются ионами, лимитирующими скорость диффузии, две линии с наклоном  $= -2$  показывают скорость ползучести за счет объёмной диффузии, а две линии с наклоном  $= -3$  показывают скорость ползучести за счет зернограничной диффузии. Лимитирующий скорость процесса ползучести ион и механизм его диффузии обозначен пунктирной линией. Следует отметить, что каждая комбинация ионов и механизмов их диффузии контролирует процесс ползучести только в определенном диапазоне размеров зерен. В каждом из этих диапазонов механизму, определяющему скорость ползучести, соответствует не самая верхняя линия, показывающая наибольшую скорость ползучести, а вторая линия, показывающая диффузию наиболее медленного иона по самому быстрому для него механизму.

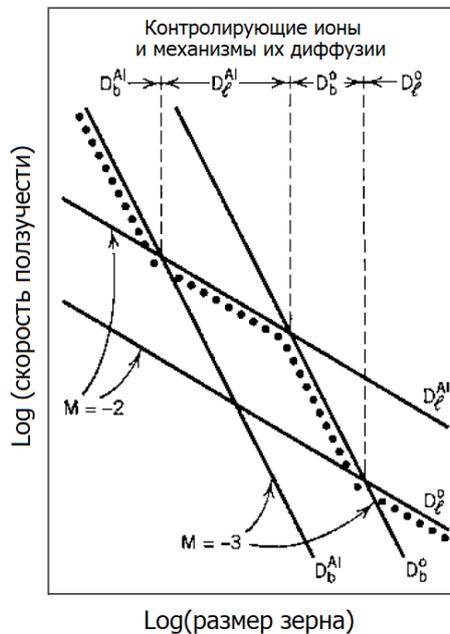


Рисунок 7.15. Схематическое изображение диффузионной ползучести  $Al_2O_3$ . Сплошные линии показывают зависимость скорости ползучести от размера зерна для каждого из ионов и механизмы их диффузии (объемную и зернограничную). Пунктирная линия показывает лимитирующий механизм, определяемый самым медленно диффундирующим ионом по наиболее быстрому для него механизму диффузии [1]

Если коэффициенты объемной и зернограничной диффузии складываются, то для чистого бинарного соединения  $M_xO_y$  эффективный (или амбиполярный) коэффициент диффузии определяется выражением [11]:

$$\bar{D} = \frac{(x + y)[D_l^M + \pi\delta_{gb}D_{gb}^M/G][D_l^O + \pi\delta_{gb}D_{gb}^O/G]}{y[D_l^M + \pi\delta_{gb}D_{gb}^M/G] + x[D_l^O + \pi\delta_{gb}D_{gb}^O/G]}, \quad (7.118)$$

где  $\delta_{gb}$  – ширина области границы зерна, а  $G$  – размер зерна. Каждый из множителей в квадратных скобках представляет собой эффективный коэффициент диффузии для одного

из ионов при учете обоих механизмов массопереноса (объемной и зернограничной диффузии).

Анализ уравнения (7.118) показывает, что скорость диффузии определяется самым низким эффективным коэффициентом диффузии, но при этом в каждом члене доминирует наиболее быстрый из двух механизмов протекания диффузии. Это подтверждает то, что скорость диффузии лимитируется наиболее медленно диффундирующим ионом по наиболее быстрому для него механизму протекания диффузии.

## 7.9. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены некоторые темы, составляющие основу для понимания процесса спекания. Представленные концепции будут широко использоваться в следующей главе, посвященной моделям спекания, и в других последующих главах. Массоперенос при спекании поликристаллической керамики происходит путем диффузии, термически активируемого процесса, который может протекать по разным механизмам: объемной, зернограничной и поверхностной диффузии. Скорость атомной (или ионной) диффузии зависит от температуры и от концентрации дефектов в твердом теле. Концентрацией дефектов можно управлять, изменяя температуру, парциальное давление кислорода (изменяя атмосферу) и концентрацию легирующих веществ или примесей. Массоперенос при спекании можно рассматривать с точки зрения потока атомов (ионов) или, что эквивалентно, с точки зрения направленного в противоположную сторону потока вакансий. Движущей силой потока диффундирующих частиц являются градиенты концентраций или, в более общем случае, градиенты химического потенциала. Диффузия заряженных частиц (ионов) в керамике взаимосвязна таким образом, чтобы поддерживать стехиометрию и электронейтральность твердого тела. В результате этой связи скорость спекания и других процессов массопереноса контролируется наиболее медленно диффундирующими ионами по наиболее быстрому для них механизму диффузии.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 7

7.1. Материал частиц порошка имеет поверхностную энергию, равную  $1 \text{ Дж/м}^2$ . Оцените максимально возможный выигрыш в энергии при уплотнении сферических частиц диаметром  $1 \text{ мкм}$ , предварительно спрессованных до плотности  $60\%$  от теоретического значения. Предположим, что рост зерен отсутствует, а зернограничная энергия равна  $0,5 \text{ Дж/м}^2$ .

7.2. Постройте график зависимости доли объема поликристаллического материала, занятого границами зерен от размера зерен. Размер зерен лежит в диапазоне от  $10 \text{ нм}$  до  $10 \text{ мкм}$ , для упрощения расчета, можно предположить, что зерна имеют кубическую форму, а ширина границы зерен постоянна и равна  $0,5 \text{ нм}$ .

7.3. Для приведенных ниже случаев запишите реакции образования дефектов с учетом выполнения условия сохранения массы. В случае если возможно протекание более чем одной реакции, приведите различные варианты и дайте краткое объяснение причин такого многообразия.

- а. образование твердого раствора  $\text{CaCl}_2$  в  $\text{NaCl}$ ;
- б. образование твердого раствора  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$ ;
- в. восстановление  $\text{CeO}_2$ ;
- г. образование твердого раствора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в  $\text{TiO}_2$ ;
- д. образование твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{TiO}_2$ ;
- е. образование твердого раствора  $\text{SrTiO}_3$  в  $\text{BaTiO}_3$ ;

- ж. образование твердого раствора  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в  $\text{BaTiO}_3$ ;
- з. образование твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{BaTiO}_3$ ;
- и. образование твердого раствора  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{BaTiO}_3$ .

7.4. Уплотнение оксида металла MO контролируется диффузией кислородных вакансий. Оксид имеет собственную дефектную структуру кислородных вакансий. Запишите выражение, описывающее состояние равновесия дефектов, и предложите способы повышения скорости уплотнения.

7.5. Оксид никеля NiO испытывает недостаток по металлу с преобладанием катионных вакансий. При легировании Li, легирующий компонент образует твердый раствор в регулярных узлах решетки Ni. Запишите выражение, описывающее состояние равновесия дефектов, и постройте диаграмму Брауэра.

7.6. Чистый оксид MO образует преимущественно дефекты по Шоттки по стехиометрическому составу. Он испытывает недостаток кислорода в восстановительных условиях и недостаток металла в окислительных.

а. запишите выражение, описывающее состояние равновесия дефектов, и постройте диаграмму Брауэра.

б. запишите новые выражения, описывающие состояние равновесия дефектов для случаев, когда оксид легирован акцепторными или донорными легирующими добавками и постройте диаграмму Брауэра.

7.7. Перечислите все возможные механизмы диффузии в поликристаллической керамике.

а. какой механизм будет иметь самую высокую энергию активации? Самую низкую энергию активации? Объясните почему.

б. какой механизм будет самым быстрым? Самым медленным?

в. какой механизм будет доминировать при низких температурах? При более высоких температурах?

7.8. Измеренный коэффициент диффузии в ZnO составляет  $5,0 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 600 °С и  $2,0 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с при 500 °С. Каков будет коэффициент диффузии при 700 °С?

7.9. Коэффициент самодиффузии металла составляет  $10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с при 800 °С. Тонкая пленка радиоактивного изотопа этого же металла испаряется с его плоской поверхности. Предполагая, что концентрация изотопа описывается уравнением (7.41) выполните следующие задания:

а. постройте график зависимости поверхностной концентрации изотопа от времени.

б. покажите, что средний диффузионный путь после времени отжига  $t$  равен  $(D \cdot t)^{1/2}$ .

в. вычислите средний диффузионный путь после 10-часового отжига при 800 °С.

7.10. Оцените разницу в равновесном давлении пара для двух сферических частиц с диаметром 0,1 мкм и 10 мкм при температуре 500 °С, атомном радиусе  $10^{-10}$  м и поверхностной энергией равной 1 Дж/м<sup>2</sup>. Объясните что произойдет, если две частицы поместить в одну и ту же изолированную емкость при температуре 500 °С.

7.11. Определите скорость диффузионной ползучести для плотного мелкозернистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (средний размер зерна равен 1 мкм) при 1400 °С и внешнем давлении 150 МПа. При этой температуре для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  были измерены следующие коэффициенты диффузии:

$$D_{gb}^{Al} = 5,6 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$D_{gb}^O = 7,0 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$D_l^{Al} = 4,0 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$$

$$D_l^O = 1,0 \times 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$$

Уравнения диффузионной ползучести приведены в главе 8, уравнения (8.78) и (8.79).

#### ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 7

1. Coble, R. L.; Cannon, R. M. In Processing of Crystalline Ceramics, Mater. Sci. Res. Vol. 11. Palmour, H., III., Davis, R. F., Hare, T. M. eds.; Plenum: New York, 1978, pp. 151–170.
2. Kroger, F. A. The Chemistry of Imperfect Crystals; North-Holland: Amsterdam, 1964.
3. Kofstad, Per Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides; Krieger Publishing Company: Malabar, FL, 1983.
4. Shewmon, P. G. Diffusion in Solids; The Metals Society: Warrendale, PA, 1989.
5. Crank, J. The Mathematics of Diffusion; 2nd ed.; Oxford Univ. Press: 1975.
6. Howard, R. E.; Lidiard, A. B. Rept. Prog. Phys. 1964, Vol. 27, 161.
7. Atkinson, A. In Materials Science and Technology, Vol. 11: Structure and Properties of Ceramics; Swain, M. V. ed.; VCH: New York, 1994, pp. 295–337.
8. Carslaw, H. S.; Jaeger, J. C. Conduction of Heat in Solids; 2nd ed.; Clarendon Press: Oxford, 1959.
9. Brown, A. M.; Ashby, M. F. Acta Metall. 1980, Vol. 28, 1085.
10. Herring, C. In The Physics of Powder Metallurgy; Kingston, W. ed.; McGraw Hill: New York, 1951, pp. 143–179.
11. Gordon, R. S. J. Am. Ceram. Soc. 1973, Vol. 56, 147.
12. Chiang, Y.-M.; Birnie, D., III.; Kingery, W. D. Physical Ceramics; Wiley: New York, 1997.

## 8. ТЕОРИЯ ТВЕРДОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ. ТЕОРИЯ СПЕКАНИЯ ПО МЕХАНИЗМУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

### 8.1. ВВЕДЕНИЕ

В Главе 1 были перечислены основные виды спекания: твердофазное, жидкофазное, спекание по механизму вязкого течения и стеклование. Эта глава посвящена теоретическому анализу процесса *уплотнения* при твердофазном спекании и спекании по механизму вязкого течения. При проведении анализа процесса уплотнения необходимо также принимать во внимание изменение микроструктуры порошковой системы в процессе спекания. Такому анализу посвящена Глава 9. Жидкофазное спекание и стеклование рассмотрены в Главе 10, завершающей описание основных теорий и принципов спекания.

Феноменология спекания поликристаллических материалов значительно сложнее феноменологии спекания аморфных материалов из-за наличия нескольких возможных путей массопереноса и присутствия границ зерен. Процесс массопереноса при твердофазном спекании может происходить по крайней мере по шести различным путям, определяющим *механизмы спекания*. На практике, при любом режиме спекания одновременно могут действовать несколько механизмов, что затрудняет анализ скорости уплотнения и определение доминирующего механизма. Наиболее важным следствием наличия в спекаемом материале границ зерен, вероятно, является рост зерен и пор во время спекания – процесс, обычно называемый *укрупнением элементов структуры*. Укрупнение является альтернативным процессом, с помощью которого можно понизить свободную энергию порошковой системы, следовательно, уменьшить движущую силу уплотнения. Рассмотрение взаимосвязи между двумя описанными процессами, иногда называемой конкуренцией между спеканием (уплотнением) и укрупнением, приведено в Главе 9.

В отличие от анализа твердофазного спекания, анализ спекания по механизму вязкого течения относительно прост. В случае механизма вязкого течения конкретная траектория массопереноса не имеет значения. Вместо этого уравнения массопереноса выводятся на основе концепции *баланса энергии*, выдвинутой Френкелем [1], в которой скорость диссипации энергии вязким потоком равна скорости возрастания энергии, получаемой за счет уменьшения площади поверхности. Модели, основанные на концепции баланса энергии, обычно успешно описывают кинетику спекания аморфных материалов.

Универсальная теория, охватывающая все аспекты процесса спекания, должна описывать как сам процесс спекания, так и процесс эволюции микроструктуры (то есть процессы изменения размера зерен, размера пор и распределения зерен и пор по размерам). Однако учитывая сложный характер процесса спекания, представляется маловероятным, что такая теория будет когда-либо разработана. Более реалистичный подход, описанный в этой книге, состоит в изучении процессов уплотнения и укрупнения по отдельности, с последующим изучением последствий взаимодействия этих процессов.

Для анализа процесса уплотнения во время спекания применяют различные теоретические подходы, использующие аналитические модели, законы масштабирования (размерный эффект), численное моделирование и др. Эти подходы, особенно

использующие аналитические модели, подвергались критике, поскольку принятые в них существенные упрощения делают их непригодными для количественного прогнозирования процесса спекания реальных порошковых систем. Обычно в моделях предполагается наличие однородной упаковки сферических частиц одинакового размера, наличие одного доминирующего механизма массопереноса и отсутствие роста зерен. В лучшем случае такие модели дают только качественное представление о процессе спекания. Несмотря на указанные выше недостатки, нельзя не отметить вклад этих моделей в развитие представлений о кинетике процесса спекания.

Другие подходы, такие как поиск феноменологических уравнений и построение карт спекания, обеспечивают визуализацию данных, хотя и не добавляют нового понимания к физике процесса спекания.

## 8.2. МЕХАНИЗМЫ СПЕКАНИЯ

Спекание поликристаллических материалов происходит за счет диффузионного массопереноса вещества по определенным путям, определяющим *механизмы спекания*. Массоперенос направлен от областей с более высоким химическим потенциалом (называемых *источниками* вещества) к областям с меньшим химическим потенциалом (называемым *стоками* вещества). В поликристаллических материалах существует по крайней мере шесть различных механизмов спекания. На рисунке 8.1 приведено схематическое изображение механизмов спекания для системы, состоящей из трех частиц. Все указанные механизмы приводят к образованию и росту контактов (перешейков) между частицами, поэтому во время спекания прочность порошковой заготовки увеличивается. Только некоторые механизмы спекания приводят к усадке и уплотнению порошковой заготовки, поэтому обычно их принято разделять на те, которые *приводят к уплотнению (уплотняющие)* и те, которые *не приводят к уплотнению (неуплотняющие)*. Поверхностная диффузия, объемная диффузия, направленная от поверхности частиц к области перешейка, и диффузия через газовую фазу (механизмы 1, 2 и 3) приводят к росту перешейка без уплотнения и называются неуплотняющими механизмами. Зернограничная диффузия и объемная диффузия, направленная от границы зерен к области перешейка (механизмы 4 и 5) являются наиболее важными уплотняющими механизмами спекания поликристаллических керамических материалов. Массоперенос, направленный от зернограничной области к краю перешейка, дает возможность для роста перешейка и приводит к уплотнению спекающихся частиц. Пластическое течение вещества за счет движения дислокаций (механизм 6) также приводит к росту перешейка и уплотнению, но оно более характерно для спекания металлических порошков. Неуплотняющие механизмы не могут быть исключены из рассмотрения, поскольку в результате их действия уменьшается кривизна поверхности перешейка (то есть уменьшается движущая сила спекания), вследствие чего снижается скорость спекания по уплотняющим механизмам.

Сложности при анализе спекания также могут быть вызваны особенностями диффузии ионов, составляющих химическое соединение спекаемого материала. Как было показано в Главе 7, поток ионов одного химического элемента должен быть скомпенсирован потоком ионов другого химического элемента для сохранения стехиометрии и электронейтральности соединения. В результате скорость уплотнения будет контролироваться ионом, диффундирующим наиболее медленно, но по самому быстрому для него пути.

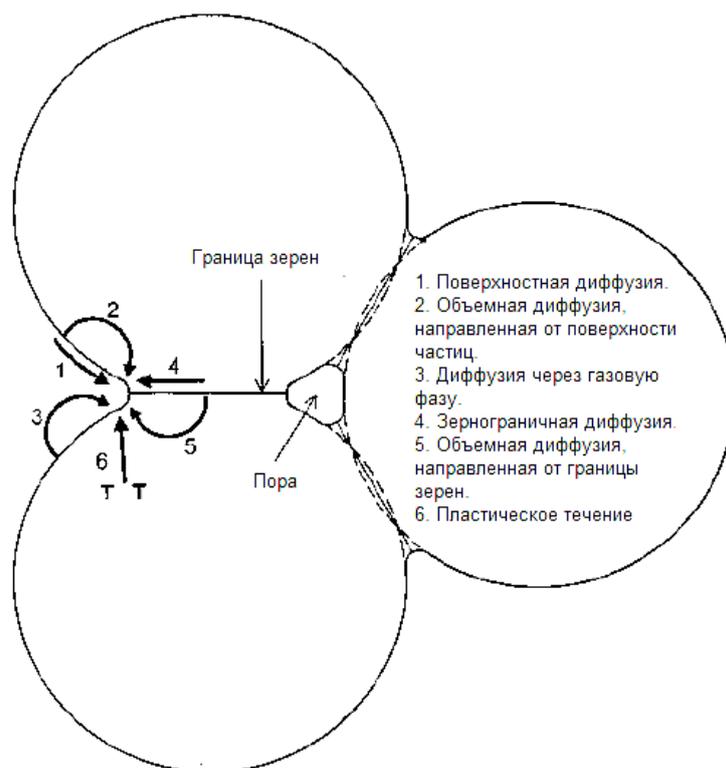


Рисунок 8.1. Схематическое изображение шести различных механизмов, вносящих вклад в процесс спекания кристаллических частиц: (1) поверхностная диффузия, (2) объемная диффузия, направленная от поверхности частиц, (3) диффузия через газовую фазу, (4) зернограничная диффузия, (5) объемная диффузия, направленная от границы зерен и (6) пластическое течение. К уплотнению приводят только механизмы 4–6. Однако все шесть механизмов приводят к росту перешейков и, таким образом, оказывают влияние на скорость уплотнения

При спекании аморфных материалов (стекол), в которых границы зерен отсутствуют, рост перешейков и уплотнение происходит за счет вязкого течения и деформации частиц. На рисунке 8.2 для двух стеклянных сфер приведены результаты спекания, развивающегося по механизму вязкого течения. Изменения геометрической формы частиц при спекании довольно сложны, и, как будет показано ниже, при выводе уравнений массопереноса принимаются серьезные упрощения. На рисунке 8.3а схематически изображены два возможных пути массопереноса при спекании сферических частиц по механизму вязкого течения [2]. Несмотря на то, что в реальных системах можно наблюдать форму частиц, показанную на левой половине рисунка 8.3а, результаты моделирования (рисунок 8.3б) показывают хорошее согласие с полем потока, приведенном на правой половине рисунка 8.3а. (см. раздел 8.7). Обобщенные данные о механизмах спекания поликристаллических и аморфных твердых тел приведены в таблице 8.1.

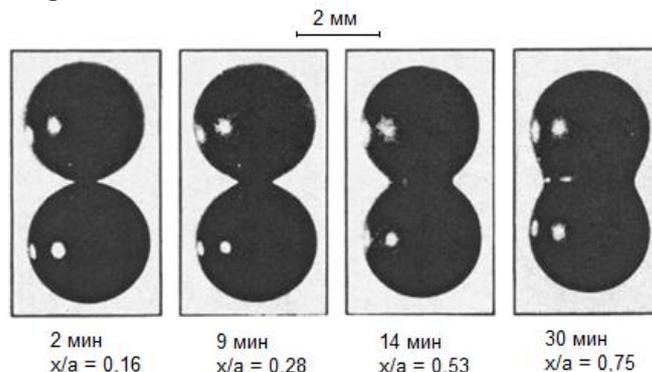


Рисунок 8.2. Модель, состоящая из стеклянных сфер (диаметром 3 мм), спеченных при температуре 1000 °C ( $x$  и  $a$  – радиус перешейка и сферы, соответственно) [66]

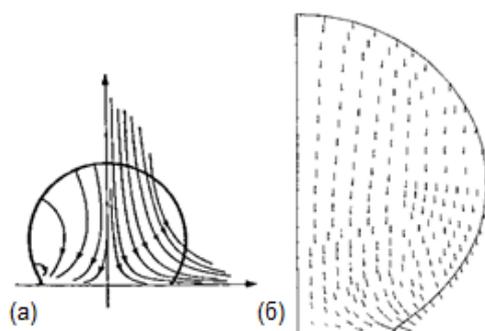


Рисунок 8.3. Возможные пути массопереноса при спекании стеклянных частиц. Пути переноса вещества четко не определены. (а) Два возможных поля течения при спекании по механизму вязкого течения [1]. (б) Моделирование, выполненное методом конечных элементов, показывает, что поле потока, приведенное в правой части рисунка (а) является более реалистичным [31]

Таблица 8.1

### Механизмы спекания поликристаллических и аморфных тел

Тип твердого вещества	Механизм уплотнения	Источник вещества	Сток вещества	Приводит к уплотнению	Не приводит к уплотнению
Поликристаллическое	Поверхностная диффузия	Поверхность частиц	Перешеек		X
	Объемная диффузия	Поверхность частиц	Перешеек		X
	Диффузия через газовую фазу	Поверхность частиц	Перешеек		X
	Зернограничная диффузия	Граница между частицами	Перешеек	X	
	Объемная диффузия	Граница между частицами	Перешеек	X	
	Пластическое течение	Дислокации	Перешеек	X	
Аморфное	Вязкое течение	Не определен	Не определен	X	

### 8.3. ВЛИЯНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН

Важным отличием поликристаллических материалов от аморфных является наличие границ зерен. Наличие границ зерен определяет равновесие геометрических форм пор и зерен. Рассмотрим равновесную пору, окруженную тремя зёрнами (рисунок 8.4). В точке, в которой поверхности поры пересекают границу зерен, силы должны быть уравновешены. Эти силы представляют собой силы поверхностного натяжения границ раздела, т.е. силы поверхностного натяжения границы раздела твердое тело-пар и силу поверхностного натяжения границы зерен. По аналогии с жидкостью, появление сил поверхностного натяжения вызвано стремлением системы к минимуму энергии, поскольку увеличение площади границы раздела приводит к увеличению энергии системы. В точке, в которой поверхности поры пересекают границу зерен, сила поверхностного натяжения границы раздела твердое тело-пар направлена по касательной к границе раздела, а направление силы поверхностного натяжения границы зерен лежит в плоскости границы. Условие равновесия сил можно представить следующим выражением:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\psi}{2}, \quad (8.1)$$

где  $\psi$  – двугранный угол.

В некоторых моделях спекания [3] используется величина двугранного угла, но в большинстве моделей предполагается, что поры имеют круглое поперечное сечение, что эквивалентно предположению о том, что  $\psi = 180^\circ$  или  $\gamma_{gb} = 0$ .

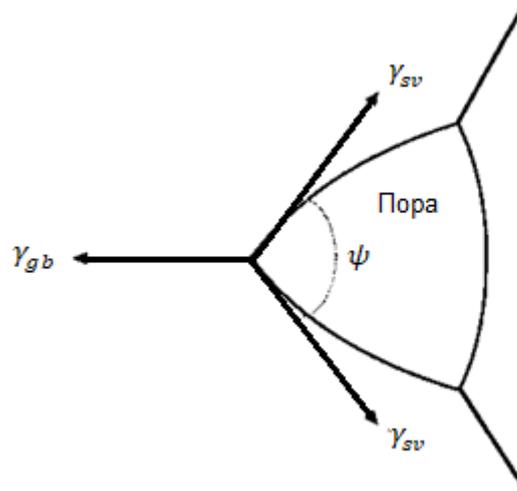


Рисунок 8.4. Равновесная форма поры в поликристаллических твердых телах определяется равновесием сил поверхностного натяжения границы раздела твердое тело-пар и силы поверхностного натяжения границы зерен в точке, в которой поверхности поры пересекают границу зерен ( $\gamma_{sv}$  – поверхностное натяжение границы раздела твердое тело-пар,  $\gamma_{gb}$  – поверхностное натяжение границы зерен,  $\psi$  – двугранный угол)

При спекании поликристаллических материалов часть энергии системы, выделившейся за счет уменьшения площади свободной поверхности, расходуется на образование новой поверхности границы зерен (рисунок 8.1), поэтому движущая сила спекания будет несколько ниже рассчитанной по формуле (7.3), в которой не было учтено влияние границ зерен. Если  $\Delta A_{sv}$  и  $\Delta A_{gb}$  – изменение площади свободной поверхности и изменение площади границ зерен, соответственно, то общее изменение энергии системы равно:

$$\Delta E = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_{gb} \Delta A_{gb}, \quad (8.2)$$

где  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия, а  $\gamma_{gb}$  – удельная энергия границы зерен.

Система будет стремиться к временному равновесию, определяемому условием  $|\gamma_{sv} \Delta A_{sv}| = |\gamma_{gb} \Delta A_{gb}|$ . Также стоит отметить, что при  $|\gamma_{gb} \Delta A_{gb}| > |\gamma_{sv} \Delta A_{sv}|$  изменение энергии  $\Delta E$ , определенное из уравнения (8.2) будет положительным. В этом случае появляется движущая сила, стремящаяся увеличить площадь поверхности твердое тело-пар, т.е. приводящая к росту пор. Модели спекания обычно описывают однородно упакованную порошковую систему, в которой размер пор во время спекания уменьшается. Анализ процесса роста пор приведен в следующей главе, рассматривающей взаимодействие пор с границами зерен.

Вероятно, одно из наиболее важных последствий наличия границ зерен в спекаемой системе заключается в возможности протекания альтернативного процесса, приводящего к снижению энергии системы – процесса роста зерна (снижающего общую энергию границ зерен). Рост зерна обычно сопровождается ростом пор, и все вместе это называется

укрупнением элементов структуры. Таким образом, укрупнение элементов структуры происходит одновременно со спеканием. В настоящее время не существует теории спекания, учитывающей расположение частиц в пространстве, взаимодействие между частицами, конкуренцию процессов уплотнения и укрупнения. Таким образом, основным подходом к изучению процесса спекания является отдельный анализ процессов уплотнения и роста зерен. Понимание, достигнутое в результате отдельного анализа, оказывается полезным при дальнейшем изучении последствий взаимодействия этих процессов.

## 8.4. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СПЕКАНИЯ

Основные подходы, используемые при теоретическом анализе процесса спекания, обобщены в таблице 8.2. Разработка *аналитических моделей*, начавшаяся примерно в 1945-1950 годах [1, 4], представляет собой первую реальную попытку количественного моделирования процесса спекания. Несмотря на то, что аналитические модели используют существенное упрощение геометрии частиц (далекое от действительности) и часто рассматривают действие только одного механизма массопереноса, они представляют большой интерес и обеспечивают формирование основы для современного понимания процесса спекания. *Законы масштабирования* (размерный эффект) сформулированные примерно в то же время, что и ранние аналитические модели [5], мало упоминаются в литературе, посвященной спеканию, но представляют один из самых надежных подходов к пониманию зависимости влияния размера исходных частиц порошка на механизмы спекания. *Численное моделирование* представляет собой потенциально наиболее мощный подход, позволяющий анализировать более реалистичную (по сравнению с аналитическими моделями) геометрию частиц порошка, а также учитывать одновременное действие нескольких механизмов спекания. Этот подход не достиг уровня популярности аналитических моделей, поскольку для расчетов обычно требуются большие вычислительные мощности и передовые методики численных методов. *Топологические модели* дают ограниченные предсказания о кинетике уплотнения и больше подходят для оценки эволюции микроструктуры [6]. Описание этих моделей приведено в следующей главе. *Статистическим моделям* [7] уделялось мало внимания с момента их первоначального появления, и далее они рассматриваться не будут. *Феноменологические уравнения* используются для описания экспериментальных данных по спеканию в виде некоторой математической зависимости, но они практически не добавляют ничего нового к пониманию процесса спекания. Карты спекания показывают изменения кинетики и механизмов спекания при различных температурах спекания и размерах частиц. Поскольку при построении карт спекания используются аналитические модели, карты имеют те же ограничения.

Таблица 8.2

### Основные подходы, используемые при теоретическом анализе процесса спекания

Подход	Описание подхода	Ссылки
Законы масштабирования (размерный эффект)	Не зависит от конкретной геометрии частиц. Выведены зависимости скорости спекания от размера частиц для одного заданного механизма спекания.	[5]
Аналитические модели	Сильно упрощена геометрия частиц. Выведены аналитические уравнения зависимости скорости спекания от параметров процесса для одного заданного механизма спекания.	[1, 10-14]

Подход	Описание подхода	Ссылки
Численное моделирование	Уравнения, описывающие массоперенос, решаются численно. Анализируется сложная геометрия частиц и конкурирующие механизмы спекания и укрупнения.	[26-32]
Топологические модели	Анализ морфологических изменений. Прогнозирование кинетики спекания имеет ограничения. Больше подходит для оценки эволюции микроструктуры.	[6]
Статистические модели	Статистические методы, применяемые для анализа спекания. Упрощенная геометрия. Полуэмпирический анализ.	[7]
Феноменологические уравнения	Эмпирический или феноменологический вывод уравнений, описывающих экспериментальные данные спекания. Отсутствие разумного физического обоснования.	[34, 35]

## 8.5. ЗАКОНЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ (РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ)

Законы масштабирования, сформулированные Херрингом [5] в 1950 году, описывают влияние масштабных факторов на процесс эволюции микроструктуры при спекании. Для спекающейся порошковой заготовки наиболее значимой размерной характеристикой является размер частиц порошка. Законы масштабирования пытаются ответить на следующий важный вопрос: каким образом изменение масштаба (т.е. изменение размера частиц порошка) влияет на скорость спекания?

Законы масштабирования не предполагают использования моделей, описывающих какие-либо конкретные геометрические формы спекающихся частиц порошка. Вместо этого используются следующие допущения: (1) в процессе спекания размер частиц любой заданной порошковой системы остается неизменным и (2) в процессе спекания геометрические изменения в сравниваемых системах одинаковы. Две системы считаются геометрически подобными, если линейный размер всех элементов (например, зерен, пор) одной системы (система 1) равен линейному размеру соответствующих элементов другой системы (система 2) с некоторым числовым коэффициентом:

$$(\text{Линейный размер})_1 = \lambda(\text{Линейный размер})_2, \quad (8.3)$$

где  $\lambda$  – числовой коэффициент.

Таким образом, под геометрическим подобием систем подразумевается кратное увеличение одной системы относительно другой (рисунок 8.5).

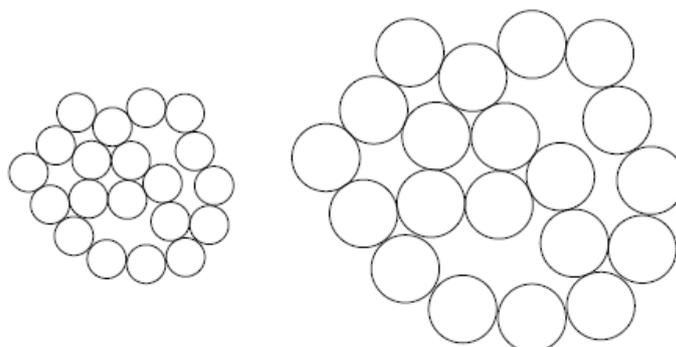


Рисунок 8.5. Пример двух геометрически подобных систем, состоящих из случайно расположенных окружностей. Системы различаются только масштабом и представляют собой кратное увеличение одной системы относительно другой

### 8.5.1. Вывод законов масштабирования

Для того чтобы вывести законы масштабирования рассмотрим простую систему, состоящую из двух соприкасающихся сфер (рисунок 8.6). Рассмотрение не ограничивается такой геометрией частиц, она выбрана для упрощения. Предположим, что для того, чтобы в системе 1 произошло определенное изменение микроструктуры (например, рост перешейка до определенного радиуса  $X_1$ ) требуется время  $\Delta t_1$ . Попробуем ответить на следующий вопрос: сколько времени ( $\Delta t_2$ ) потребуется системе 2 для того, чтобы произвести геометрически подобное изменение? Для геометрически подобных изменений начальный радиус частиц и радиус перешейка связаны соотношением:

$$R_2 = \lambda R_1, \quad X_2 = \lambda X_1. \quad (8.4)$$

Время, необходимое для создания определенного изменения микроструктуры посредством диффузионного потока вещества, может быть выражено как:

$$\Delta t = \frac{V}{JA\Omega}, \quad (8.5)$$

где  $V$  – объем переносимого вещества,  $J$  – поток,  $A$  – площадь поперечного сечения, по которой переносится вещество, и  $\Omega$  – атомный объем.

Тогда можно записать следующее отношение:

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \frac{V_2 J_1 A_1}{V_1 J_2 A_2}. \quad (8.6)$$

В качестве примера в уравнении (8.6) рассматривается перенос вещества по механизму объемной диффузии.

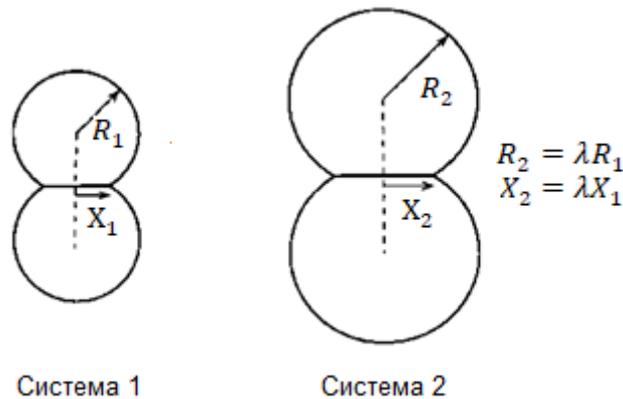


Рисунок 8.6. Геометрически подобные системы, состоящие из двух соприкасающихся сфер. Линейные размеры системы 2 в  $\lambda$  раз больше, чем у системы 1

#### *Закон масштабирования при действии механизма объемной диффузии*

Объем переносимого вещества пропорционален  $R^3$ , где  $R$  – радиус сферы (см. рисунок 8.6). Следовательно,  $V_2$  пропорционален  $(\lambda R)^3$ , или  $V_2 = \lambda^3 V_1$ . Для объемной диффузии площадь, по которой диффундирует вещество, пропорциональна  $R^2$ . Следовательно,  $A_2$  пропорционально  $(\lambda R)^2$ , или  $A_2 = \lambda^2 A_1$ . Поток  $J$ , как было показано в предыдущей главе, пропорционален  $\nabla\mu$  – градиенту химического потенциала. Для

криволинейной поверхности с радиусом кривизны  $r$ ,  $\mu$  изменяется как  $1/r$ . Следовательно,  $J$  изменяется как  $\nabla(1/r)$  или как  $1/r^2$ . Теперь  $J_2$  пропорционален  $1/(\lambda r)^2$ , так что  $J_2 = J_1/\lambda^2$ . Таким образом, параметры двух систем при действии механизма объемной диффузии связаны следующими выражениями:

$$V_2 = \lambda^3 V_1, \quad A_2 = \lambda^2 A_1, \quad J_2 = \frac{J_1}{\lambda^2}. \quad (8.7)$$

Подставляя найденные выражения в уравнение (8.6) получим:

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \lambda^3 = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^3. \quad (8.8)$$

Как следует из уравнения (8.8) при действии механизма объемной диффузии время, необходимое для создания геометрически подобных изменений во второй системе увеличивается пропорционально кубу размера ее частиц.

Законы масштабирования при действии других механизмов массопереноса могут быть получены с использованием аналогичной процедуры. Подробное описание приведено в работе Херринга [5]. В общем виде законы масштабирования имеют вид:

$$\frac{\Delta t_2}{\Delta t_1} = \lambda^m = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^m. \quad (8.9)$$

где  $m$  – показатель степени, зависящий от механизма спекания. В таблице 8.3 приведены значения  $m$  для различных механизмов спекания.

Таблица 8.3

**Численные значения показателей в уравнении закона масштабирования Херринга (уравнение 8.9)**

Механизм спекания	Показатель степени $m$
Поверхностная диффузия	4
Объемная диффузия	3
Диффузия через газовую фазу	2
Зернограничная диффузия	4
Пластическое течение	1
Вязкое течение	1

### 8.5.2. Применение законов масштабирования и их ограничения

Законы масштабирования применяются для определения относительных скоростей спекания по различным механизмам в зависимости от размера частиц порошковой системы. Такая информация полезна, например, при изготовлении керамик с контролируемой микроструктурой. Как было показано ранее, некоторые механизмы спекания приводят к уплотнению, а некоторые – нет, поэтому для достижения высокой плотности необходимо, чтобы скорости уплотняющих механизмов были выше скоростей неуплотняющих механизмов.

#### *Относительные скорости спекания по различным механизмам*

Чтобы определить относительные скорости спекания по различным механизмам, перепишем уравнение (8.9). Скорость обратно пропорциональна времени, так что уравнение (8.9) можно записать в следующем виде:

$$\frac{(\text{Скорость})_2}{(\text{Скорость})_1} = \lambda^{-m}. \quad (8.10)$$

Предположим, что в заданной порошковой системе доминирующими механизмами массопереноса являются зернограничная диффузия и диффузия через газовую фазу (испарение/конденсация<sup>69</sup>). Тогда зависимости скорости спекания по этим двум механизмам от масштабного фактора системы имеют вид:

$$(\text{Скорость})_{gb} \sim \lambda^{-4} \quad (8.11)$$

и

$$(\text{Скорость})_{ec} \sim \lambda^{-2}. \quad (8.12)$$

Изменение скорости спекания при изменении величины  $\lambda$  для двух рассматриваемых механизмов приведено на рисунке 8.7. Точка пересечения двух линий является случайной, но это не влияет на достоверность результатов. При малых значениях  $\lambda$ , т.е. по мере уменьшения размера частиц, скорость спекания за счет зернограничной диффузии увеличивается по сравнению со скоростью массопереноса через газовую фазу. И наоборот, скорость спекания за счет массопереноса через газовую фазу преобладает при больших значениях  $\lambda$ , т.е. при больших размерах частиц. Согласно законам масштабирования, меньший размер частиц является более благоприятным для уплотнения в том случае, если доминирующими механизмами спекания являются зернограничная диффузия и диффузия через газовую фазу. Используя аналогичную процедуру можно показать, что в случае, если доминирующими механизмами спекания являются поверхностная диффузия и объемная диффузия, то по мере уменьшения размера частиц будет усиливаться влияние поверхностной диффузии. Читателю предлагается самостоятельно рассмотреть другие комбинации, например: (1) объемную диффузию и зернограничную диффузию, (2) поверхностную диффузию и зернограничную диффузию.

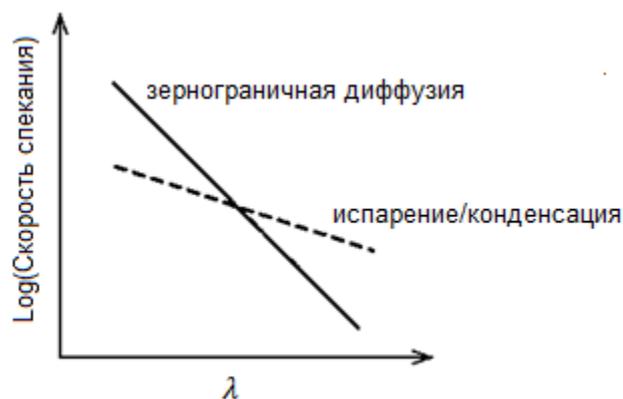


Рисунок 8.7. Схематическая диаграмма зависимости скоростей спекания по механизмам зернограничной диффузии и диффузии через газовую фазу от масштабного фактора (т.е. размера частиц) системы

#### *Ограничение законов масштабирования*

Благодаря универсальности подхода и простым физическим принципам, используемым при выводе законов масштабирования, они преодолевают ряд ключевых ограничений аналитических моделей. Поскольку при выводе законов масштабирования не рассматриваются геометрические особенности порошковой системы, то эти законы можно применять к частицам любой формы и ко всем стадиям процесса спекания. С другой

<sup>69</sup> далее будет использоваться сокращение *ec* – от evaporation/condensation (прим.ред.)

стороны, необходимо помнить об условиях, определяющих обоснованность использования этих законов. При выводе предполагалось, что размер частиц каждой из сравниваемых порошковых систем не изменяется в процессе спекания и что изменения микроструктуры остаются геометрически подобными. Это требование геометрического подобия изменений микроструктуры является ключевым ограничением законов масштабирования, поскольку трудно обеспечить его выполнение в реальных порошковых системах. Законы масштабирования также требуют, чтобы сравниваемые системы были идентичны по химическому составу, чтобы коэффициенты массопереноса (например, коэффициенты диффузии) были одинаковыми.

Поскольку показатель степени  $m$  в уравнениях (8.9) и (8.10) зависит от механизма спекания, может показаться, что измерение величины  $m$  даст информацию о механизме спекания. На практике задачу определения механизма спекания могут усложнять различные факторы. Основной проблемой является возможность одновременного действия более чем одного механизма спекания. В этом случае измеренное значение показателя степени  $m$  может указывать на механизм спекания, отличающийся от реально действующих механизмов. Как было показано ранее, достаточно трудно сохранить геометрически подобную микроструктуру (предполагаемую при выводе законов масштабирования). Кроме того, необходимо учитывать, что механизмы спекания могут меняться в зависимости от размера частиц.

Если для простых металлических систем, например, никелевых проволок, медных сфер и серебряных сфер, законы масштабирования достаточно хорошо соотносятся с действительностью, то применение этих законов к спеканию  $Al_2O_3$  приводит к получению неожиданных результатов [8]. Для порошков с узким распределением частиц по размерам были обнаружены высокие нецелочисленные значения  $m$ . Значение  $m$  также изменялось в зависимости от степени уплотнения, особенно на ранних стадиях спекания.

Подводя итог, можно сказать, что использование законов масштабирования для определения механизмов спекания не представляется целесообразным. Однако эти законы дают представление о влиянии размеров частиц порошка на механизмы спекания, а также позволяют оценить относительные скорости спекания по различным механизмам в зависимости от размера частиц порошка.

## 8.6. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Аналитические модели предполагают использование относительно простой, идеализированной геометрии порошковой системы. Уравнения массопереноса для каждого механизма спекания решены аналитически и представляют собой уравнения, описывающие кинетику спекания. Проблема заключается в том, что микроструктура реального порошка непрерывно и существенным образом изменяется в процессе спекания. Поэтому трудно найти какую-то определенную геометрическую модель, которая могла бы адекватно отразить весь процесс спекания и при этом быть достаточно простой для аналитического решения уравнений массопереноса. Для преодоления этой проблемы процесс спекания условно разделяют на отдельные *стадии*, и для каждой стадии рассматривают свою идеализированную геометрию, имеющую приблизительное сходство с микроструктурой реальной порошковой системы.

### 8.6.1. Стадии спекания

Обычно считается, что спекание имеет три последовательные стадии, называемые (1) *начальной* стадией, (2) *промежуточной* стадией и (3) *финальной* стадией. В некоторых методах анализируется дополнительная стадия, стадия 0, характеризующая процесс

мгновенного образования контактов между частицами при их первоначальном приведении в соприкосновение – процесс, вызванный упругой деформацией, возникающей вследствие снижения поверхностной энергии на границе раздела частиц [9]. Далее не будем рассматривать это уточнение и ограничимся тремя стадиями. Стадия представляет собой временной интервал или интервал значений плотности, в котором микроструктура считается достаточно хорошо определенной. На рисунке 8.8 показаны идеализированные геометрические структуры трех стадий спекания, предложенные Коблом для поликристаллических материалов [10]. Для аморфных материалов геометрические модели, описывающие промежуточную и финальную стадию, сильно отличаются и будут подробно описаны далее.

### 8.6.1.1. Начальная стадия

Начальная стадия спекания характеризуется довольно быстрым ростом перешейка между частицами порошка за счет диффузии в твердом теле, диффузии через газовую фазу (испарение/конденсация), пластического или вязкого течения. На этой стадии устраняются большие различия в исходной кривизне поверхности, и для уплотняющих механизмов рост перешейка сопровождается усадкой (или уплотнением). Для порошковой системы, состоящей из сферических частиц, начальная стадия может быть представлена переходом от рисунка 8.8а к рисунку 8.8б. Предполагается, что начальная стадия длится до тех пор, пока радиус перешейка между частицами не достигнет значения, равного  $\sim 0,4-0,5$  от радиуса частиц. Для порошковой системы с начальной плотностью, равной  $\sim 0,5-0,6$  от теоретического значения, это соответствует относительной линейной усадке в 3-5% или увеличению относительной плотности до  $\sim 0,65$ .

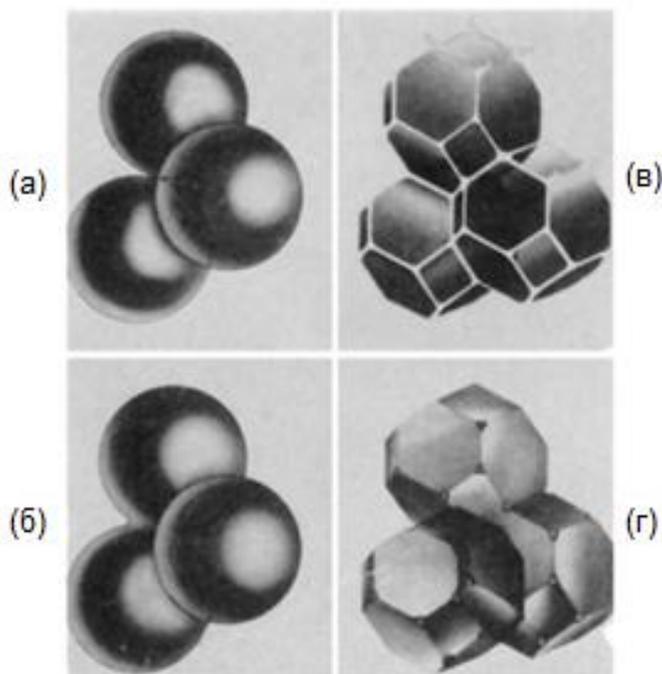


Рисунок 8.8. Идеализированные модели, характеризующие три стадии спекания:  
 (а) начальная стадия: структура представлена моделью соприкасающихся сфер;  
 (б) вблизи окончания начальной стадии: начался процесс *коалесценции* сфер, рост перешейка соответствует усадке между центрами сфер, равной 4%, (в) промежуточная стадия: зерна принимают форму тетрадекаэдра (темный цвет) и окружены каналами пор по краям (светлый цвет), (г) финальная стадия: поры представляют собой тетраэдрические включения, расположенные в стыках четырех тетрадекаэдров [10]

### 8.6.1.2. Промежуточная стадия

Промежуточная стадия спекания начинается тогда, когда поры достигают своей равновесной формы, определяемой силами поверхностного натяжения границы раздела твердое тело-пар и силой поверхностного натяжения границы зерен (см. раздел 8.3). Поровая фаза все еще остается непрерывной. В моделях спекания структура поровой фазы обычно представляется в виде тонких каналов, лежащих вдоль ребер зерен (рисунок 8.8в). Предполагается, что уплотнение происходит за счет уменьшения поперечного сечения поровых каналов. В конце концов тонкие каналы пор становятся нестабильными и распадаются с образованием изолированных пор. Это является началом последней, финальной стадии спекания. Промежуточная стадия обычно составляет большую часть процесса спекания, и считается, что она заканчивается при достижении заготовкой относительной плотности, равной  $\sim 0,9$ .

### 8.6.1.3. Финальная стадия

На финальной стадии спекания развитие микроструктуры может идти различными путями. Подробное рассмотрение этого вопроса будет приведено в Главе 9. Согласно одному из самых простых описаний, конечная стадия спекания начинается тогда, когда поры, лежащие в стыках зерен, становятся изолированными (рисунок 8.8г). В этом простом описании предполагается, что процесс растворения пор идет непрерывно и поры могут исчезнуть совсем. Как было показано в Главе 1, при спекании некоторых реальных порошковых систем было достигнуто практически полное устранение пористости.

Некоторые из основных параметров, связанных с описанными стадиями спекания, обобщены в таблице 8.4, а примеры микроструктур реальных порошковых заготовок на начальной, промежуточной и финальной стадии спекания приведены на рисунке 8.9.

Таблица 8.4

**Параметры, связанные со стадиями спекания  
поликристаллических твердых тел**

Стадия	Типичная особенность микроструктуры	Диапазон значений относительной плотности	Идеализированная модель
Начальная	Быстрый рост контактов между частицами	до $\sim 0,65$	Две сферы одинакового размера, находящиеся в контакте друг с другом
Промежуточная	Поры имеют равновесную форму при открытой пористости (непрерывная сетка пор)	$\sim 0,65 - 0,9$	Тетрадекаэдр с расположенными вдоль ребер цилиндрическими порами одинакового радиуса
Финальная	Поры имеют равновесную форму при закрытой пористости (изолированные поры)	$> 0,9$	Тетрадекаэдр с расположенными по углам сферическими порами одинакового размера

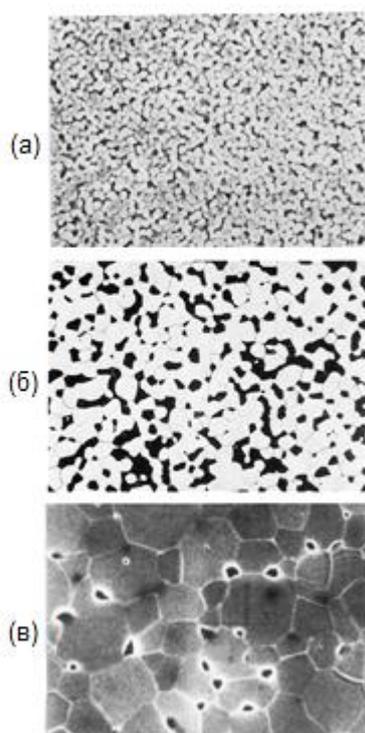


Рисунок 8.9. Примеры реальных микроструктур (плоское сечение) для:  
 (а) начальной стадии спекания, (б) промежуточной стадии спекания  
 и (в) финальной стадии спекания

## 8.6.2. Моделирование процессов спекания

Как было отмечено ранее, в аналитических моделях обычно предполагается, что частицы в исходном порошке имеют сферическую форму, одинаковый размер, и упакованы равномерно. При таких допущениях можно выделить и проанализировать единицу порошковой системы, называемую *геометрической моделью*. Наложив соответствующие граничные условия, остальную часть порошковой системы можно рассматривать как континуум, обладающий теми же макроскопическими свойствами (например, усадкой и скоростью уплотнения), что и изолированная единица. Вывод уравнений, описывающих кинетику спекания, проводят следуя простой процедуре: для выбранной геометрической модели формулируются уравнения массопереноса и проводится их решение при соответствующих граничных условиях.

### 8.6.3. Модели, описывающие начальную стадию спекания

#### 8.6.3.1. Геометрические параметры

Модель, используемая для описания начальной стадии спекания, состоит из двух сфер одинакового размера, находящихся в контакте. Такая модель называется *моделью двух сфер*. Можно рассмотреть две несколько различающиеся геометрии модели в зависимости от того, являются ли механизмы спекания неуплотняющими (рисунок 8.10а) или уплотняющими (рисунок 8.10б). Модель двух сфер для уплотняющих механизмов спекания учитывает взаимное проникновение сфер друг в друга (т.е. усадку), а также рост перешейка. Предполагается, что перешеек, образующийся между спекающимися частицами, имеет круглую форму с радиусом  $X$  и сферическую боковую поверхность с радиусом  $r$  в поперечном сечении. Круглое поперечное сечение боковой поверхности перешейка равносильно предположению о том, что энергия границы зерна равна нулю. Основными геометрическими параметрами модели являются главные радиусы кривизны

поверхности перешейка  $r$  и  $X$ , площадь поверхности перешейка  $A$  и объем материала, перемещаемого в область перешейка  $V$ . Эти параметры приведены на рисунке 8.10, и задача их вывода из простых геометрических построений остается за читателем. Следует отметить, что параметры моделей для уплотняющих и неуплотняющих механизмов различаются лишь небольшим численным коэффициентом.

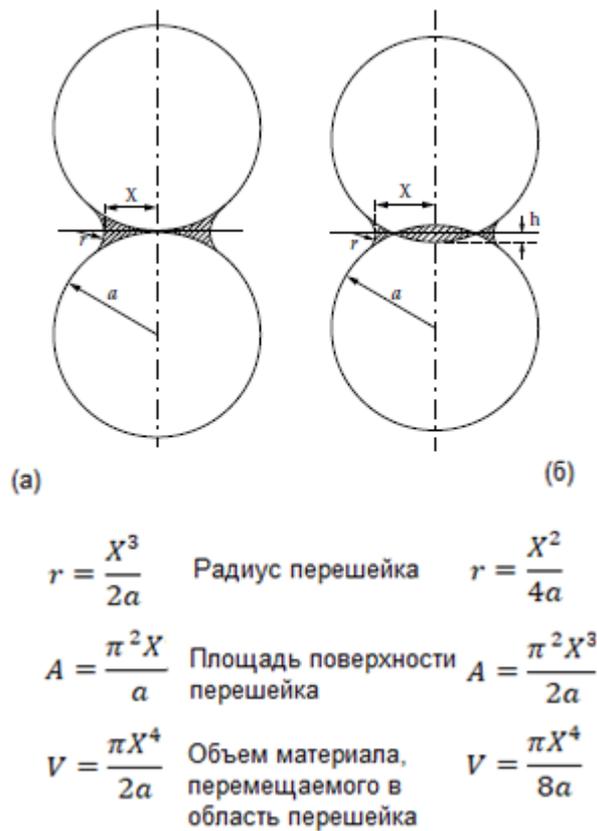


Рисунок 8.10. Геометрические параметры для модели двух спекающихся сфер, используемой для описания начальной стадии спекания кристаллических частиц для: (а) неуплотняющих механизмов спекания и (б) уплотняющих механизмов спекания

### 8.6.3.2. Кинетические уравнения

Как было показано в Главе 7, диффузионный массоперенос вещества может быть проанализирован с точки зрения потока атомов или, что равнозначно, с точки зрения встречного потока вакансий. На начальном этапе развития теории спекания преимущественно использовался подход, основанный на рассмотрении встречного потока вакансий, обусловленного градиентом концентрации вакансий. Будем придерживаться этого подхода в данном разделе, но позже в этой главе будет приведено описание более общего подхода, основанного на рассмотрении потока атомов, вызванного градиентом химического потенциала. Для демонстрации процедуры вывода уравнений, описывающих начальную стадию спекания, рассмотрим механизм зернограничной диффузии.

#### *Зернограничная диффузия*

Согласно уравнению (7.97), выражение для потока атомов, направленного в область перешейка может быть записано в виде:

$$J_a = \frac{D_v}{\Omega} \frac{dC_v}{dx}, \quad (8.13)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий,  $\Omega$  – объем атома или вакансии, а  $dC_v/dx$  – градиент концентрации вакансий (в одном направлении). Как было отмечено в Главе 7,  $C_v$  – доля узлов решетки, занятых вакансиями.

Объем вещества, перемещаемого в область перешейка за единицу времени, равен:

$$\frac{dV}{dt} = J_a A_{gb} \Omega. \quad (8.14)$$

$A_{gb}$  – площадь боковой поверхности перешейка, через которую происходит диффузия. Предполагается, что зернограничная диффузия происходит в области с постоянной толщиной  $\delta_{gb}$ , так что  $A_{gb} = 2\pi X \delta_{gb}$ , где  $X$  – радиус перешейка. Объединение уравнений (8.13) и (8.14) и замена для  $A_{gb}$  приводит к получению следующего выражения:

$$\frac{dV}{dt} = D_v 2\pi X \delta_{gb} \frac{dC_v}{dx}. \quad (8.15)$$

Поскольку радиус перешейка увеличивается в направлении, перпендикулярном к линии, соединяющей центры сфер, то достаточно ограничиться одномерным решением уравнения (8.15). Если предположить, что концентрация вакансий между поверхностью перешейка и его центром постоянная, то  $dC_v/dx = \Delta C_v/X$ , где  $\Delta C_v$  – разность в концентрации вакансий между поверхностью перешейка и его центром. Приняв, что концентрация вакансий в центре перешейка равна концентрации вакансий под плоской, свободной от напряжений поверхностью  $C_{v0}$ , в соответствии с уравнением (7.96) получим:

$$\Delta C_v = C_v - C_{v0} = \frac{C_{v0} \gamma_{sv} \Omega}{kT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (8.16)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – два главных радиуса кривизны поверхности перешейка.

Из рисунка 8.10 видно, что  $r_1 = r$  и  $r_2 = -X$ , и предполагается, что  $X \gg r$ .

Таким образом, подстановка  $\Delta C_v/X$  в уравнение (8.15) дает:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{2\pi D_v C_{v0} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{kT r}. \quad (8.17)$$

Используя соотношения для  $V$  и  $r$ , приведенные на рисунке 8.10б, и приняв коэффициент зернограничной диффузии  $D_{gb}$  равным  $D_v C_{v0}$ , получим<sup>70</sup>:

$$\frac{\pi X^3}{2a} \frac{dX}{dt} = \frac{2\pi D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{kT} \left( \frac{4a}{X^2} \right). \quad (8.18)$$

После перегруппировки уравнение (8.18) примет следующий вид:

$$X^5 dX = \frac{16 D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega a^2}{kT} dt. \quad (8.19)$$

После интегрирования и применения граничных условий  $X = 0$  при  $t = 0$ , получим:

$$X^6 = \frac{96 D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega a^2}{kT} t. \quad (8.20)$$

<sup>70</sup> Под коэффициентом диффузии вакансий здесь следует понимать коэффициент их подвижности (прим.ред.)

Уравнение (8.20) также может быть записано в следующем виде:

$$\frac{X}{a} = \left( \frac{96D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{kT a^4} \right)^{1/6} t^{1/6}. \quad (8.21)$$

Уравнения (8.20) и (8.21) показывают, что отношение радиуса перешейка к радиусу сферы увеличивается пропорционально  $t^{1/6}$ .

Для этого уплотняющего механизма также может быть найдена линейная усадка. Усадка определяется как изменение длины  $\Delta L$ , отнесенное к начальной длине  $L_0$ . Довольно точная аппроксимация (см. рисунок 8.10б) дает следующее выражение:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{h}{a} = -\frac{r}{a} = -\frac{X^2}{4a^2}, \quad (8.22)$$

где  $h$  – половина расстояния взаимного проникновения сфер.

Подставляя (8.21) в (8.22) получим:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = -\left( \frac{3D_{gb}\delta_{gb}\gamma_{sv}\Omega}{2kT a^4} \right)^{1/3} t^{1/3}. \quad (8.23)$$

Таким образом, усадка пропорциональна  $t^{1/3}$ .

### *Вязкое течение*

В качестве другого примера рассмотрим механизм вязкого течения. Это механизм предполагает, что массоперенос контролируется энергетическим балансом Френкеля, который может быть выражен как:

$$\begin{array}{l} \text{Скорость диссипации энергии системы} \\ \text{при вязком течении} \end{array} = \begin{array}{l} \text{Скорость изменения энергии} \\ \text{системы при уменьшении площади} \\ \text{поверхности} \end{array} \quad (8.24)$$

Уравнение для роста перешейка между двумя сферами, спекающимися по механизму вязкого течения, было выведено Френкелем [1]. Оригинальный вывод Френкеля содержал дополнительный коэффициент  $\pi$ , который опущен в приведенной здесь версии. Для параметров, приведенных на рисунке 8.11, и в предположении, что во время спекания радиус сфер остается постоянным, уменьшение площади поверхности системы, состоящей из двух сфер, составит:

$$S_0 - S = 8\pi a^2 - 4\pi a^2(1 + \cos \theta), \quad (8.25)$$

где  $S_0$  – начальная площадь поверхности двух сфер,  $S$  – площадь области контакта.

Это выражение означает, что материал, удаляемый из области контакта, равномерно распределяется по поверхности сфер, а не скапливается в области перешейка. Для малых значений  $\theta$ , т.е. для малого радиуса перешейка,  $\cos \theta \approx 1 - \theta^2/2$ , так что уравнение (8.25) принимает вид:

$$S_0 - S = 2\pi a^2 \theta^2. \quad (8.26)$$

Скорость изменения энергии системы при уменьшении площади поверхности можно записать в следующем виде:

$$\dot{E}_s = -\gamma_{sv} \frac{dS}{dt} = 4\pi a^2 \gamma_{sv} \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right), \quad (8.27)$$

где  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар.

Согласно Френкелю, скорость диссипации энергии при вязком течении между двумя сферами равна:

$$\dot{E}_v = \frac{16}{3} \pi a^3 \eta \dot{u}^2, \quad (8.28)$$

где  $\eta$  – вязкость тела, а  $\dot{u}$  – скорость движения вязкого потока, определяемая как:

$$\dot{u} = \frac{1}{a} \frac{d}{dt} \left( \frac{a\theta^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right). \quad (8.29)$$

Это уравнение основано на предположении о том, что поток вещества равномерно движется вдоль оси, соединяющей центры сфер, а не концентрируется вблизи области перешейка.

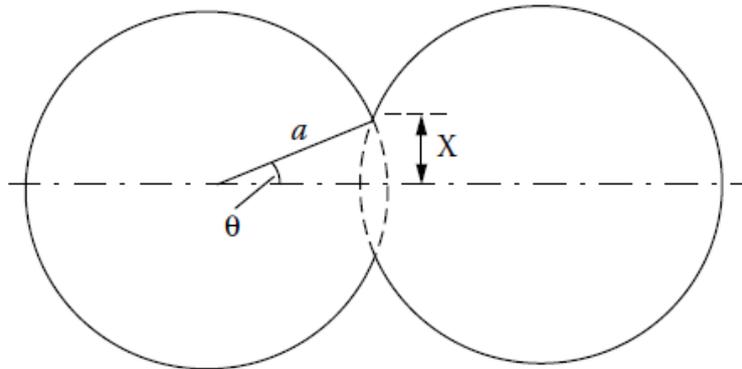


Рисунок 8.11. Геометрические параметры модели двух спекающихся сфер, использованные при выводе уравнения начальной стадии спекания по механизму вязкого течения по Френкелю

Подстановка  $\dot{u}$  в уравнение (8.28) и приравнивание скоростей изменения энергии  $\dot{E}_s = \dot{E}_v$  приводят к получению следующего результата:

$$\frac{16}{3} \pi a^3 \eta \dot{u} \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right) = 4\pi a^2 \gamma_{sv} \frac{d}{dt} \left( \frac{\theta^2}{2} \right). \quad (8.30)$$

После сокращений уравнение (8.30) принимает следующий вид:

$$\dot{u} = \frac{3}{4} \frac{\gamma_{sv}}{\eta a}. \quad (8.31)$$

Подстановка  $\dot{u}$  в уравнение (8.29) и интегрирование с учетом граничных условий  $\theta = 0$  при  $t = 0$ , приводит к получению следующего выражения:

$$\theta^2 = \frac{3}{2} \frac{\gamma_{sv}}{\eta a} t. \quad (8.32)$$

Поскольку  $\theta = X/a$ , где  $X$  – радиус перешейка, уравнение (8.32) может быть представлено в виде:

$$\frac{X}{a} = \left( \frac{3\gamma_{sv}}{2\eta a} \right)^{1/2} \cdot t^{1/2}. \quad (8.33)$$

Читатель может самостоятельно вывести уравнение, описывающее усадку под действием этого механизма спекания.

### 8.6.3.3. Общий вид уравнений, описывающих начальную стадию спекания, и граничные условия их применимости

Вывод уравнений, описывающих кинетику начальной стадии спекания, можно найти в публикациях Кучински [11], Кингери и Берга [12], Кобла [13], Джонсона и Катлера [14]. Уравнения, описывающие рост перешейка и усадку (для уплотняющих механизмов) могут быть представлены в общем виде:

$$\left( \frac{X}{a} \right)^m = \frac{H}{a^n} t, \quad (8.34)$$

$$\left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{m/2} = -\frac{H}{2^m a^n} t, \quad (8.35)$$

где  $m$  и  $n$  – показатели степени, зависящие от механизма спекания, а  $H$  – функция, содержащая как геометрические параметры, так и параметры, относящиеся к материалу порошковой системы.

Различные допущения, сделанные в моделях спекания, приводят к получению ряда значений  $m$ ,  $n$  и численной константы  $H$ . В таблице 8.5 представлены наиболее правдоподобные значения для каждого из механизмов спекания [15].

Таблица 8.5

#### Наиболее правдоподобные значения констант, входящих в уравнения для описания начальной стадии спекания (уравнения (8.34) и (8.35))

Механизм	$m$	$n$	$H^{**}$
Поверхностная диффузия*	7	4	$\frac{56D_s \delta_s \gamma_{sv} \Omega}{kT}$
Объемная диффузия с поверхности*	4	3	$\frac{20D_l \gamma_{sv} \Omega}{kT}$
Диффузия через газовую фазу*	3	2	$\frac{3p_0 \gamma_{sv} \Omega}{(2\pi M k T)^{1/2} k T}$
Зернограничная диффузия	6	4	$\frac{96D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{kT}$
Объемная диффузия с границы зерна	5	3	$\frac{80\pi D_l \gamma_{sv} \Omega}{kT}$
Вязкое течение	2	1	$\frac{3\gamma_{sv}}{2\eta}$

\* Обозначение неуплотняющих механизмов, то есть  $\Delta L/L_0 = 0$ .

\*\*  $D_s, D_l, D_{gb}$  – коэффициенты поверхностной, объемной и зернограничной диффузии, соответственно;  $\delta_s, \delta_{gb}$  – толщина слоя, в котором происходит поверхностная и зернограничная диффузия;  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия;  $p_0$  – давление пара над плоской поверхностью;  $M$  – масса атома;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $\eta$  – вязкость,  $\Omega$  – атомный объем.

Вид уравнений, описывающих рост перешейка, показывает, что график зависимости  $\log(X/a)$  от  $\log t$  представляет собой прямую линию с наклоном, равным  $1/m$ , поэтому значение  $m$  может быть найдено путем подгонки теоретической зависимости к зависимости, полученной на основе экспериментальных данных. Аналогичная процедура может быть применена к анализу усадки, если она происходит во время спекания. Данные для проверки моделей обычно получают путем измерения размеров перешейка при спекании простых систем (состоящих, например, из двух сфер; сфер, лежащих на пластине; двух проволок) или путем измерения усадки заготовки, состоящей из сферических частиц. Поскольку коэффициент  $m$  зависит от механизма спекания, то на первый взгляд может показаться, что его измерение позволит достоверно установить конкретный механизм. Однако основное предположение моделей – предположение о действии только одного доминирующего механизма массопереноса не является верным для большинства порошковых систем.

Когда одновременно действует более одного механизма спекания, то экспериментально измеренный коэффициент  $m$  может иметь значение, отвечающее совершенно другому механизму. В качестве примера рассмотрим начальную стадию спекания меди. Кингери и Берг [12] показали, что экспериментальные данные по росту перешейка и усадке медных сфер дают показатели степени, характерные для *объемной диффузии* как доминирующего механизма спекания (рисунок 8.12). Более поздний анализ (см. раздел 8.9) показал, что доминирующим механизмом спекания медных сфер является *поверхностная диффузия*, хотя и со значительным вкладом объемной диффузии (дающей усадку). В случае аморфных тел доминирующим механизмом на начальной стадии спекания является вязкое течение, и уравнение Френкеля для роста перешейка хорошо подтверждается экспериментальными данными Кучински [16].

Необходимо помнить и о других упрощениях, используемых в моделях. Распространение геометрии двух соприкасающихся сфер на реальные порошковые системы справедливо только в том случае, если частицы порошка представляют собой равномерно уложенные сферы одинакового размера. На практике такой системе, в лучшем случае, может соответствовать только полученная коллоидными методами заготовка, состоящая из равномерно упакованных частиц монодисперсного порошка (см., например, работу Барринжера и Боуэна, рассмотренную в Главе 1). Кобл [17] рассматривал влияние распределения частиц по размерам на кинетику начальной стадии спекания, используя набор сфер, размещенных в линию.

Джонсон [3] включил в свою модель спекания понятие о двугранном угле, но большинство моделей предполагают, что поперечное сечение поверхности перешейка имеет круглую форму, что эквивалентно предположению о том, что двугранный угол равен  $180^\circ$  или что энергия границы зерна равна нулю. Далее будет показано что, согласно результатам численного моделирования, круглая форма сечения поверхности перешейка является грубым упрощением. Однако результаты Джонсона показывают, что исключение энергии границ зерен из рассмотрения допустимо, если двугранный угол превышает  $150^\circ$ .

Модели также содержат упрощения того, каким образом вещество, перенесенное в область перешейка, перераспределяется по поверхности частиц. Вещество, перенесенное в область перешейка по механизму зернограничной диффузии, должно быть перераспределено по поверхности перешейка таким образом, чтобы предотвратить его накопление в области границ зерен [18]. В моделях предполагается, что поверхностная диффузия происходит достаточно быстро для того, чтобы вызвать перераспределение вещества, но это предположение время от времени подвергается сомнению в литературе, посвященной спеканию.

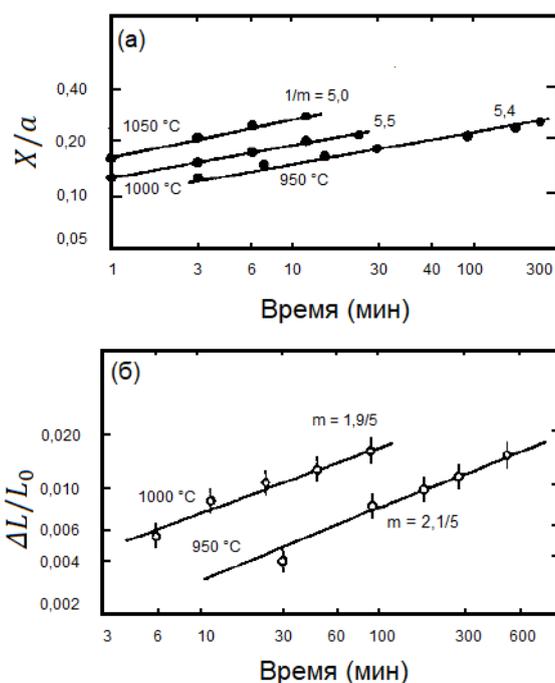


Рисунок 8.12. Данные для (а) роста перешейка и (б) усадки медных сфер. Показатели степени характерны для объемной диффузии [12]. Более поздний анализ показал, что доминирующим механизмом была поверхностная диффузия с существенным вкладом объемной диффузии, дававшей усадку (см. рисунок 8.23)

### 8.6.4. Модели, описывающие промежуточную стадию спекания

Геометрическая модель, описывающая промежуточную стадию спекания поликристаллических систем, отличается от модели, предложенной для аморфных систем, поэтому далее две эти системы будут рассмотрены отдельно.

#### 8.6.4.1. Геометрическая модель для поликристаллических систем

Геометрическая модель, обычно используемая для описания промежуточной стадии спекания поликристаллических систем, была предложена Коблом [10]. Порошковая система рассматривается в виде массива *тетрадекаэдров* одинакового размера, каждый из которых представляет собой одну частицу. Поры имеют цилиндрическую форму, причем ось цилиндра совпадает с ребром тетрадекаэдра (рисунок 8.8в). За элементарную ячейку структуры принимается тетрадекаэдр с цилиндрическими порами, расположенными по граням.

Тетрадекаэдр образуется из октаэдра путем деления каждой грани на три равные части и соединения точек для удаления шести ребер (рисунок 8.13). Полученная структура имеет 36 ребер, 24 угла и 14 граней (8 шестиугольных и 6 квадратных).

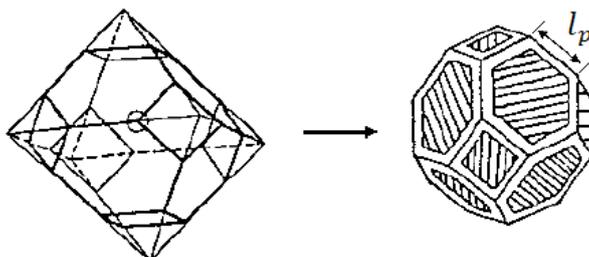


Рисунок 8.13. Эскиз, показывающий образование тетрадекаэдра из усеченного октаэдра

Объем тетрадекаэдра равен:

$$V_t = 8\sqrt{2} \cdot l_p^3, \quad (8.36)$$

где  $l_p$  – длина ребра тетрадекаэдра.

Каждая пора одновременно принадлежит трем тетрадекаэдрам, и если  $r$  – радиус поры, то объем пор, приходящийся на одну элементарную ячейку структуры, равен:

$$V_p = \frac{1}{3}(36\pi r^2 l_p). \quad (8.37)$$

Таким образом, пористость элементарной ячейки структуры  $V_p/V_t$  равна:

$$P_c = \frac{3\pi}{2\sqrt{2}} \left( \frac{r^2}{l_p^2} \right). \quad (8.38)$$

#### 8.6.4.2. Механизмы спекания

Поскольку в модели предполагается, что геометрия цилиндрической поры постоянна на всем ее протяжении, то неуплотняющие механизмы действовать не могут. Это связано с тем, что химический потенциал одинаков на всей поверхности поры. Поэтому рассматривать следует только уплотняющие механизмы: объемную диффузию и зернограничную диффузию. Предполагается, что при спекании керамических систем механизм пластического течения не реализуется в значительной степени.

#### 8.6.4.3. Уравнения, описывающие спекание

Следуя анализу Кобла [10], рассмотрим вывод уравнений, описывающих кинетику спекания за счет действия механизмов объемной и зернограничной диффузии.

##### *Объемная диффузия*

На рисунке 8.14а показано, что каждая грань тетрадекаэдра окружена цилиндрическими порами, идущими вдоль его ребер. Поскольку поток вакансий, идущих от пор, приходит на границы граней тетрадекаэдра (рисунок 8.14б), Кобл рассматривал диффузию, направленную радиально от круглого источника вакансий, и пренебрег эффектами, связанными с искажением формы пор вблизи углов тетрадекаэдра. Для того, чтобы граница оставалась плоской, поток вакансий, приходящийся на единицу площади границы должен быть одинаковым по всей границе. Поле диффузионного потока может быть рассмотрено по аналогии с полем распределения температуры в цилиндрическом проводнике, нагреваемом за счет пропускания электрического тока и охлаждаемом с поверхности.

Поток, приходящийся на единицу длины цилиндра, определяется как:

$$\frac{J}{l} = 4\pi D_v \Delta C, \quad (8.39)$$

где  $D_v$  – коэффициент диффузии вакансий, а  $\Delta C$  – разница в концентрации вакансий между порами (источник) и границей (сток).

Кобл также ввел ряд других предположений:

1. Вблизи границы уравнение потока (в части его зависимости от радиуса поры) остается неизменным.

2. Ширина поля потока, т.е. эквивалент  $l$  в уравнении (8.39), равен диаметру поры ( $2r$ ).
3. Поток вакансий увеличивается в 2 раза из-за того, что к одной границе поток может быть направлен с двух сторон.

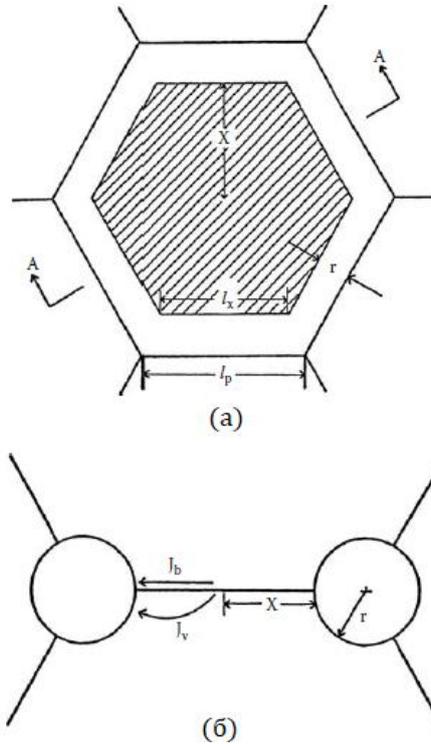


Рисунок 8.14. (а) Сематическое изображение промежуточной стадии спекания для поликристаллических твердых тел (гексагональный перешеек). (б) Сечение (А-А) показывающее диффузионный путь атомов при зернограничной и объемной диффузии

С учетом этих предположений уравнение (8.39) принимает следующий вид:

$$J = 2(4\pi D_v \Delta C) 2r. \quad (8.40)$$

Поскольку тетрадекаэдр содержит 14 граней и каждая грань одновременно принадлежит двум зернам, то объем материала, проходящий через единицу элементарной ячейки структуры равен:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{14}{2} J = 112\pi D_v \Delta C. \quad (8.41)$$

На промежуточной стадии спекания два главных радиуса кривизны цилиндрической поры равны  $r$  и  $\infty$ , поэтому  $\Delta C$  определяется как:

$$\Delta C = \frac{C_{v0} \gamma_{sv} \Omega}{kT r}. \quad (8.42)$$

Подставив (8.42) в (8.41) и приняв  $D_l = D_v C_{v0}$ , где  $D_l$  – коэффициент объемной диффузии, получим:

$$dV = \frac{112\pi D_l \gamma_{sv} \Omega}{kT} dt. \quad (8.43)$$

Интеграл от  $dV$  равен пористости, определяемой уравнением (8.37):

$$\int dV = 12\pi r^2 l_p \Big|_{r_0}^r. \quad (8.44)$$

Объединяя (8.44) и (8.43), получим:

$$r^2 \Big|_r^0 \approx -10 \frac{D_l \gamma_{sv} \Omega}{l_p kT} t \Big|_t^{t_f}, \quad (8.45)$$

где  $t_f$  – время, необходимое для полного растворения поры.

Разделив обе стороны уравнения (8.45) на  $l_p^2$  и подставив граничные условия, получим:

$$P_c \approx \frac{r^2}{l_p^2} \approx \frac{10 D_l \gamma_{sv} \Omega}{l_p^3 kT} (t_f - t). \quad (8.46)$$

Ввиду многочисленных приближений, использованных Коблом, это уравнение может быть использовано только для оценки порядков величин. Модель применима до тех пор, пока цилиндрические поры не распадутся на изолированные поры.

Уравнения, описывающие кинетику спекания, обычно выражаются в виде временной зависимости скорости уплотнения. Используя соотношение между пористостью  $P$  и относительной плотностью  $\rho$ , то есть  $P = 1 - \rho$ , и дифференцируя уравнение (8.46) по времени, получим:

$$\frac{d}{dt}(P_c) = -\frac{d\rho}{dt} = -\frac{10 D_l \gamma_{sv} \Omega}{l_p^3 kT}. \quad (8.47)$$

Принимая  $l_p$  приблизительно равной размеру зерна  $G$ , и записывая скорость уплотнения в виде скорости деформации объема, из уравнения (8.47) получим:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \approx \frac{10 D_l \gamma_{sv} \Omega}{\rho G^3 kT}. \quad (8.48)$$

Согласно этому уравнению, скорость уплотнения при фиксированной плотности обратно пропорциональна кубу размера зерна, что согласуется с законом масштабирования Херринга.

### *Зернограничная диффузия*

Используя ту же геометрическую модель, описанную выше для объемной диффузии, и заменив уравнение, описывающее поток, на уравнение, соответствующее зернограничной диффузии, Кобл получил следующее выражение:

$$P_c \approx \frac{r^2}{l_p^2} \approx \left( \frac{2 D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{l_p^4 kT} \right)^{2/3} t^{2/3}. \quad (8.49)$$

Применив описанную выше процедуру, уравнение (8.49) можно представить в виде:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} \approx \frac{4}{3} \left[ \frac{D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv} \Omega}{\rho(1-\rho)^{1/2} G^4 kT} \right]. \quad (8.50)$$

При фиксированной плотности скорость уплотнения за счет действия механизма зернограничной диффузии изменяется обратно пропорционально размеру зерна в четвертой степени, что также согласуется с законом масштабирования.

Модели, описывающие промежуточную стадию спекания, также были разработаны Джонсоном [19] и Биром [20]. Эти модели можно рассматривать как уточнения для модели Кобла. Джонсон вывел уравнения, описывающие зависимость усадки от среднего значения радиуса перешейка и радиуса пор. Его модель нельзя использовать для прогнозирования скорости спекания. Эти модели предназначены для анализа данных о спекании. По измеренным значениям среднего радиуса перешейка и среднего радиуса пор можно сделать вывод о коэффициентах зернограничной и объемной диффузии, а также об относительном потоке вещества, обусловленном двумя механизмами. Бир расширил модель Кобла, включив в рассмотрение релаксацию пор до конфигурации с минимальной свободной энергией. Поры имеют довольно сложную кривизну и встречаются с границей зерна под постоянным двугранным углом, удовлетворяющим равновесию межфазных напряжений (см. раздел 8.3). Модель Бира показывает ту же зависимость от величины размера зерна и температуры, что и модель Кобла, но содержит дополнительные параметры, включающие двугранный угол и площадь границ зерен.

#### 8.6.4.4. Геометрическая модель для аморфных систем

Структура, приведенная на рисунке 8.15, была предложена Шерером [21] в качестве модели для описания промежуточной стадии спекания аморфных материалов. Она состоит из кубического массива, образованного пересекающимися цилиндрами, и предполагает, что уплотнение происходит за счет того, что цилиндры становятся короче и толще. Модель можно рассматривать как идеализированную структуру, в которой цилиндры представляют собой цепочки из сферических частиц, соединенных между собой перешейками.

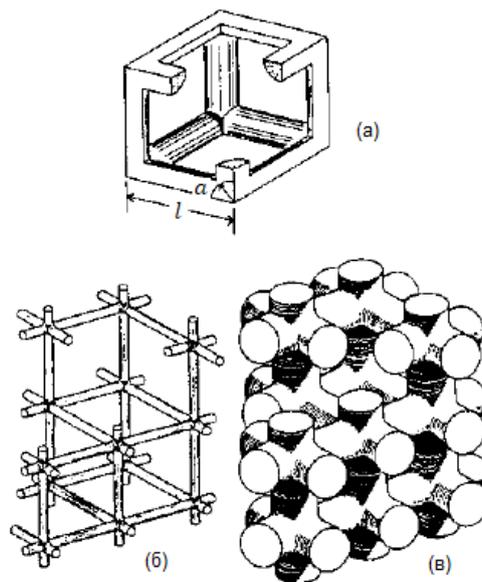


Рисунок 8.15. Модель Шерера для описания спекания по механизму вязкого течения.

(а) Элементарная ячейка структуры с длиной ребра  $l$  и радиусом цилиндра  $a$ .

(б) Микроструктура с относительной плотностью  $\sim 0,1$ .

(в) Микроструктура с относительной плотностью  $\sim 0,5$  [21]

Структура, приведенная на рисунке 8.14а представляет собой элементарную ячейку, состоящую из 12 четвертей цилиндров. Объем твердой фазы в элементарной ячейке составляет:

$$V_s = 3\pi a^2 l - 8\sqrt{2}a^3, \quad (8.51)$$

где  $l$  – длина стороны элементарной ячейки, а  $a$  – радиус цилиндра.

Поскольку общий объем ячейки равен  $l^3$ , плотность ячейки  $d$  равна  $d_s V_s / l^3$ , где  $d_s$  – теоретическая плотность твердой фазы. Относительная плотность  $\rho$ , определяемая как  $d/d_s$ , задается следующим образом:

$$\rho = 3\pi x^2 - 8\sqrt{2}x^3, \quad (8.52)$$

где  $x = a/l$ .

Согласно этому уравнению,  $\rho$  является функцией только от  $a/l$ . Инверсия уравнения (8.52) дает:

$$x = \frac{\pi\sqrt{2}}{8} \left[ \frac{1}{2} + \cos\left(\theta + \frac{4\pi}{3}\right) \right], \quad (8.53)$$

где

$$\theta = \frac{1}{3} \cos^{-1} \left[ 1 - \left(\frac{4}{\pi}\right)^3 \rho \right]. \quad (8.54)$$

Объем твердой фазы в элементарной ячейке равен  $\rho l^3$ . Этот объем не меняется и может быть также приравнен к  $\rho_0 l_0^3$ , где  $\rho_0$  и  $l_0$  – начальные значения относительной плотности и длины элементарной ячейки, соответственно. Каждая ячейка содержит одну пору, поэтому число пор на единицу объема твердой фазы равно:

$$N = \frac{1}{\rho_0 l_0^3}. \quad (8.55)$$

Модель должна быть достоверной до тех пор, пока соседние цилиндры не соприкоснутся, и тем самым изолируют поры друг от друга. Это происходит при  $a/l = 0,5$ , т.е. когда  $\rho = 0,94$ .

Вывод уравнений, описывающих кинетику спекания, для модели Шерера аналогичен приведенному ранее выводу для модели Френкеля, описывающей начальную стадию спекания. В результате получается [21]:

$$\int_{t_0}^t \frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} dt = \int_{x_0}^x \frac{2dx}{(3\pi - 8\sqrt{2}x)^{1/3} x^{2/3}}, \quad (8.56)$$

где  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар,  $\eta$  – вязкость твердой фазы.

Сделав замену (8.57) в уравнении (8.56) можно оценить интеграл в его правой части. Результат может быть представлен в виде (8.58).

$$y = \left( \frac{3\pi}{x} - 8\sqrt{2} \right)^{1/3}, \quad (8.57)$$

$$\frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} (t - t_0) = F_s(y) - F_s(y_0), \quad (8.58)$$

где

$$F_s(y) = -\frac{2}{\alpha} \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{\alpha^2 - \alpha y + y^2}{(\alpha + y)^2} \right) + \sqrt{3} \arctan \frac{2y - \alpha}{\alpha \sqrt{3}} \right] \quad (8.59)$$

$$\text{и } \alpha = (8\sqrt{2})^{1/3}.$$

Результаты прогнозирования кинетики спекания, основанного на использовании описанной модели, обычно выражаются в виде зависимости  $\rho$  от величины  $(\gamma_{sv} N^{1/3} / \eta)(t - t_0)$ , называемой *приведенным временем*<sup>71</sup>. Кривая получается следующим образом: для выбранного значения  $\rho$  из уравнений (8.53) и (8.57) находится параметр  $y$ . Затем функция  $F_s(y)$  находится из уравнения (8.59), а приведенное время получается из уравнения (8.58). Процедура повторяется для других значений  $\rho$ . Рассчитанные по этой модели данные представлены на рисунке 8.16 в виде сплошной кривой. Кривая имеет характерную S-образную форму, наблюдаемую экспериментально для зависимости плотности от времени во многих экспериментах по спеканию. Эта модель также была распространена на случай, когда в спекаемой системе имеется некоторое распределение пор по размерам (нормальное распределение Гаусса или бимодальное распределение) [21].

Результаты расчетов, выполненные с использованием модели Шерера, подтвердились экспериментальными данными по спеканию многих аморфных материалов, таких как коллоидные гели, полимерные гели, стеклянные частицы [22]. При сравнении с экспериментальными данными, рассчитанные значения отражаются в виде зависимости от приведенного времени, а экспериментальные данные в виде зависимости от измеренного времени (например, секунд). Чтобы построить такой график, необходимо сначала найти приведенное время, соответствующее измеренной плотности (как это было описано выше). График зависимости приведенного времени от измеренного времени будет представлять собой прямую линию с углом наклона, равным  $\gamma_{sv} N^{1/3} \eta$ . Умножение этой величины на измеренное время дает средний интервал приведенного времени для каждого значения плотности. На рисунке 8.16 представлено сравнение экспериментальной зависимости спекания заготовок из SiO<sub>2</sub> с теоретической зависимостью, полученной с использованием модели Шерера [23].

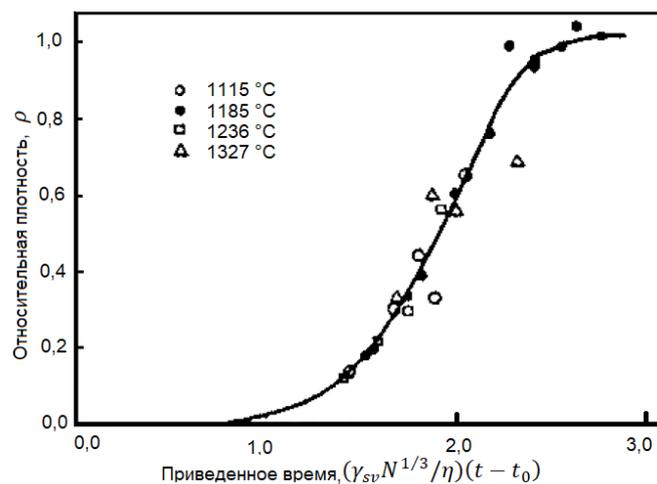


Рисунок 8.16. Сравнение экспериментальной зависимости спекания заготовок из SiO<sub>2</sub> с теоретической зависимостью, полученной с использованием модели Шерера [23]

<sup>71</sup> В иностранной литературе используется термин reduced time (прим.ред.)

## 8.6.5. Модели, описывающие финальную стадию спекания

### 8.6.5.1. Геометрическая модель для поликристаллических систем

При описании финальной стадии спекания поликристаллических материалов порошковая система представляется в виде массива одинаковых по размеру тетрадекаэдров с расположенными по углам сферическими порами одинакового размера (рисунок 8.8г). Тетрадекаэдр имеет 24 поры (по одной на каждом углу), и каждая пора одновременно принадлежит четырем тетрадекаэдрам, поэтому объем пор, приходящийся на один тетрадекаэдр равен  $V_p = (24/4)(4/3)\pi r^3$ , где  $r$  – радиус поры. Используя уравнение (8.36) можно записать пористость, приходящуюся на один тетрадекаэдр:

$$P_s = \frac{8\pi r^3}{8\sqrt{2}l_p^3} = \frac{\pi}{\sqrt{2}} \left( \frac{r^3}{l_p^3} \right). \quad (8.60)$$

В качестве более удобной элементарной ячейки идеализированной структуры спекающегося материала может быть выбрана сферическая оболочка твердого материала с толстой стенкой и центром, совпадающим с центром поры радиуса  $r$  (рисунок 8.17). Внешний радиус  $b$  сферической оболочки задается таким образом, чтобы среднее значение плотности элементарной ячейки структуры равнялось плотности порошковой системы:

$$\rho = 1 - \left( \frac{r}{b} \right)^3. \quad (8.61)$$

Объем, занимаемый твердой фазой в элементарной ячейке структуры, равен  $(4/3)\pi(b^3 - r^3)$ . Поскольку элементарная ячейка структуры содержит одну пору, количество пор на единицу объема твердой фазы определяется следующим выражением:

$$N = \frac{3}{4\pi} \left( \frac{1 - \rho}{pr^3} \right). \quad (8.62)$$

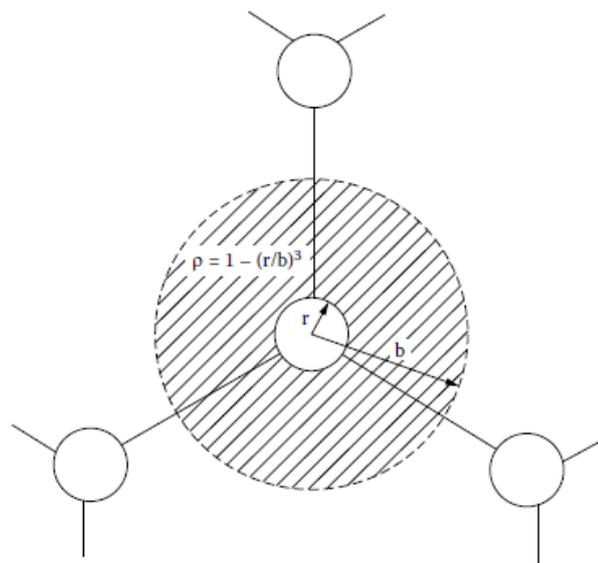


Рисунок 8.17. Пористое твердое тело на финальной стадии спекания может быть представлено в виде сферической оболочки с центром, совпадающим с центром поры. Внешний радиус  $b$  выбирается таким образом, чтобы плотность оболочки соответствовала плотности пористого тела

### 8.6.5.2. Уравнения, описывающие спекание

Как и при анализе промежуточной стадии спекания, однородность геометрических размеров пор, подразумеваемая в этих моделях, исключает возникновение неуплотняющих механизмов спекания. Модели финальной стадии спекания были разработаны Коблом [10], а также Коулманом и Биром [24].

#### *Объемная диффузия*

Кобл [10] использовал процедуру, аналогичную описанной ранее для промежуточной стадии спекания, но уравнение потока атомов задавалось в приближении, соответствующем диффузии между концентрическими сферическими оболочками. Полученное выражение имеет вид:

$$P_s = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \left( \frac{D_l \gamma_{sv} \Omega}{l_p^3 kT} \right) (t_f - t), \quad (8.63)$$

где  $P_s$  – пористость в момент времени  $t$ ,  $D_l$  – коэффициент объемной диффузии,  $\gamma_{sv}$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-пар,  $\Omega$  – атомный объем,  $l_p$  – длина ребра тетраэдра (принимается приблизительно равной размеру зерна),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура, и  $t_f$  – время, необходимое для полного растворения поры.

Из-за приближений, сделанных при описании поля диффузионного потока, уравнение (8.63) считается справедливым при значениях пористости, не превышающих 2%. Для более высокой пористости (2-5%) Кобл вывел более сложное уравнение, но из-за наличия грубых приближений, использование этого сложного выражения не приносит существенной пользы. За исключением небольшого различия в значении константы, уравнение (8.63) идентично уравнению (8.46) для промежуточной стадии спекания по механизму объемной диффузии.

#### *Зернограничная диффузия*

Уравнение, описывающее финальную стадию спекания по механизму зернограничной диффузии, не было выведено Коблом, но можно предположить, что за исключением разницы в значении константы, это уравнение будет идентично уравнению (8.49). Как будет показано далее в разделе 8.10, Кобл разработал модели диффузионного спекания в присутствии приложенного внешнего давления, из которых могут быть получены уравнения для промежуточной и финальной стадии спекания.

### 8.6.5.3. Геометрические модели для аморфных систем

Модель, состоящая из сферической оболочки, приведенной на рисунке 8.17, но не содержащая границ зерен, была использована Маккензи и Шаттлвортом [25] для вывода уравнений конечной стадии спекания аморфного твердого тела по механизму вязкого течения. В этой модели реальная система представляется в виде твердой матрицы, содержащей сферические поры одинакового размера. Оболочка сохраняет сферическую форму во время спекания. В этом случае, на основе концепции баланса энергии Френкеля (в отличие от случая начальной стадии спекания), можно вывести точные уравнения для скорости уменьшения площади поверхности и скорости диссипации энергии вязким потоком. Результат представлен выражением (8.64):

$$\int_{t_0}^t \frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} dt = \frac{2}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{(1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3}}, \quad (8.64)$$

где  $\rho$  – относительная плотность в момент времени  $t$ ,  $\rho_0$  – начальная относительная плотность в момент времени  $t_0$ ,  $\gamma_{sv}$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-пар,  $N$  – число пор, приходящихся на единицу объема (см. уравнение (8.62)), и  $\eta$  – вязкость твердой фазы.

Уравнение (8.64) может быть записано следующим образом:

$$\frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} (t - t_0) = F_{MS}(\rho) - F_{MS}(\rho_0), \quad (8.65)$$

где

$$F_{MS}(\rho) = \frac{2}{3} \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left[ \frac{1}{2} \ln \left( \frac{1 + \rho^3}{(1 + \rho)^3} \right) - \sqrt{3} \arctan \left( \frac{2\rho - 1}{\sqrt{3}} \right) \right]. \quad (8.66)$$

Уравнение (8.65) имеет вид, аналогичный виду уравнения модели промежуточной стадии спекания Шерера (уравнение (8.58)), и прогнозирование кинетики спекания может быть выполнено способом, аналогичным описанному ранее для модели Шерера.

Сравнение результатов прогноза кинетики спекания по модели Маккензи и Шаттлворта с результатами прогноза по модели Шерера приведено на рисунке 8.18. Несмотря на большое различие в геометрических особенностях моделей, они имеют хорошую сходимость в широком диапазоне плотностей. Существенные отклонения начинают проявляться только при  $\rho$  ниже  $\sim 0,2$ . Хотя модель Маккензи и Шаттлворта строго справедлива при значениях  $\rho$  более чем  $\sim 0,9$ , выполненные на ее основе прогнозы кинетики спекания достоверны в гораздо более широком диапазоне плотностей. Аналогичная ситуация и у модели Шерера. Результаты расчетов, выполненные с ее помощью, отлично согласуются не только с моделью Маккензи и Шаттлворта, но и с моделью Френкеля для начальной стадии спекания. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в отличие от поликристаллических материалов, аморфные материалы оказываются нечувствительными к структурным особенностям спекаемой системы.

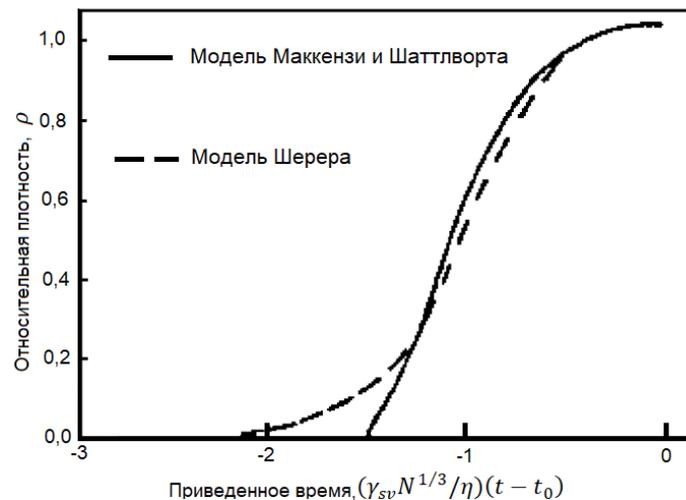


Рисунок 8.18. Зависимость относительной плотности от приведенного времени для модели Маккензи и Шаттлворта и модели Шерера. Для значений относительной плотности  $> 0,942$  применяется модель Маккензи и Шаттлворта. Кривые сдвинуты таким образом, чтобы в момент времени  $t_f$ , когда спекание завершено, они совпадали [21]

## 8.6.6. Применение и ограничения аналитических моделей

При рассмотрении аналитических моделей, обращает на себя внимание различие в сложности явлений спекания для поликристаллических и аморфных материалов. Анализ спекания по механизму вязкого течения, выполненный на основе концепции баланса энергии Френкеля представляется относительно простым. Идеализация структуры аморфных материалов позволяет получить аналитические решения, удовлетворительно описывающие кинетику спекания.

Для поликристаллических материалов явление спекания в значительно большей степени зависят от структурных особенностей спекаемой порошковой системы. Из-за грубых упрощений, сделанных в моделях, они не обеспечивают адекватного *количественного* отражения кинетики спекания реальных порошковых систем. Однако модели действительно позволяют получить *качественное* представление о различных механизмах спекания и описать зависимости кинетики спекания от ключевых параметров процесса, таких как исходный размер частиц, температура и, как будет показано ниже, величины приложенного давления.

Необходимо помнить о допущениях, сделанных в моделях. Используемые в моделях предположения о геометрических формах спекающихся частиц являются существенным упрощением реальной порошковой системы. В моделях также предполагается, что действует только один механизм спекания. Несмотря на попытки разработать аналитические модели с учетом более реалистичной геометрии перешейка (например, контактной (имеющей вид функции гиперболического косинуса)) и с учетом одновременного действия различных механизмов спекания (например, поверхностной диффузии и зернограничной диффузии), более сложный анализ кинетики спекания не дает значительного улучшения в понимании процесса спекания по сравнению с анализом, выполненным с использованием простых моделей. В аналитических моделях предполагается, что частицы порошка имеют сферическую форму и одинаковый размер, частицы формируют в заготовке плотную упаковку, а рост зерен отсутствует. В реальных порошковых системах эти предположения практически никогда не оказываются верными.

## 8.7. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ

Ввиду существенных упрощений, используемых в аналитических моделях, были предприняты попытки использования численного моделирования для лучшего описания процесса спекания с учетом более реалистичной геометрии перешейка и одновременного действия нескольких механизмов спекания. Как было показано ранее, в аналитических моделях предполагается, что поперечное сечение поверхности перешейка представляет собой круг, соприкасающийся как с границей зерна, так и с поверхностью частиц. С точки зрения физики такая геометрия перешейка не является верной, поскольку в этом случае кривизна поверхности системы должна изменяться скачкообразно в точке касания поверхности перешейка и поверхности частицы, что приведет к резкому изменению величины химического потенциала. Предположение о круглой форме поперечного сечения поверхности перешейка также противоречит экспериментальным наблюдениям. В точке касания перешейка и частицы поверхность сглажена и боковое сечение перешейка скорее имеет грушевидную форму, чем форму круга. Если при спекании одновременно действуют несколько механизмов массопереноса, то скорость одного механизма может оказывать влияние на скорость другого, и этот эффект не учитывается в моделях.

### 8.7.1. Спекание, контролируемое диффузионными механизмами

Численное моделирование процесса спекания было выполнено Николлсом и Маллинсом [26] для механизма поверхностной диффузии и Броссом и Экснером [27] для действующих одновременно механизмов поверхностной и зернограничной диффузии. В общем виде рассмотрение трехмерной реальной порошковой системы сводится к двумерной задаче путем выбора геометрической модели, которая может быть описана только одним поперечным сечением, например, двумя цилиндрами или рядом цилиндров. Причем цилиндры необязательно должны иметь одинаковый радиус. Дифференциальные уравнения для потока вещества затем преобразуются в подходящие уравнения для конечных разностей, где рассматриваются малые приращения времени и малые элементы поверхности. Моделирование роста перешейка или усадки проводится с помощью компьютера.

На рисунке 8.19 приведены результаты Бросса и Экснера для модели, состоящей из ряда цилиндров одинакового радиуса. Рассмотрены две ситуации: (1) массоперенос осуществляется только по механизму поверхностной диффузии (рисунок 8.19а) и (2) массоперенос осуществляется одновременно и по механизму поверхностной диффузии и по механизму зернограничной диффузии (рисунок 8.19б).

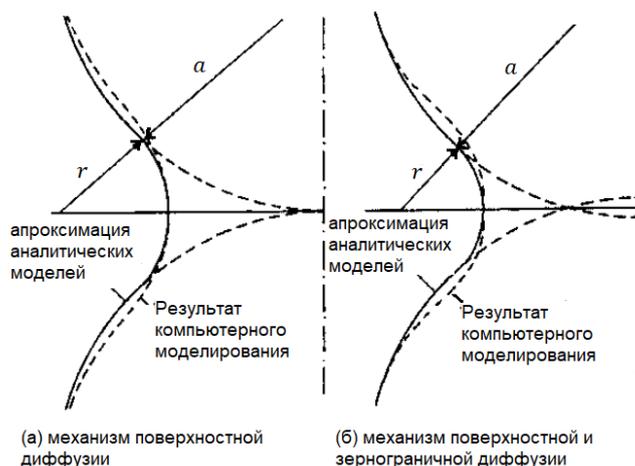


Рисунок 8.19. Контуры перешейка, образующегося между цилиндрами при спекании: (а) по механизму поверхностной диффузии и (б) при одновременном действии механизмов поверхностной и зернограничной диффузии [27]

Результаты расчетов Бросса и Экснера для механизма поверхностной диффузии согласуются с результатами Николлса и Маллинса. Таким образом, аппроксимация формы поперечного сечения перешейка окружностью, используемая в аналитических моделях, отличается от форм, полученных при численном моделировании, показывающем плавное изменение кривизны поверхности перешейка. Область контакта, на которую оказывает влияние массоперенос, приводит к изменению кривизны поверхности системы. Эта область выходит далеко за пределы, заданные приближением о круглой форме перешейка, но оказывается меньше в случае, когда поверхностная диффузия и зернограничная диффузия действуют одновременно.

Джонсон [28] провел численное моделирование начальной стадии спекания двух сфер при одновременном действии механизмов зернограничной, объемной и поверхностной диффузии. Хотя моделирование дало результаты о зависимости размера перешейка от усадки, хорошо совпадавшие с экспериментальными данными по спеканию сферических частиц железа, анализ содержал два неудовлетворительных приближения: (1)

поверхность перешейка имела круглое сечение и (2) градиенты химического потенциала для зернограничной диффузии и для объемной диффузии принимались равными.

Процесс образования перешейка между двумя сферическими частицами при одновременном действии механизмов поверхностной и зернограничной диффузии был смоделирован Свободой и Риделем [29] с использованием трех независимых методов: (1) точного численного решения; (2) точного решения подобия, действительного для малых значений времен в предельных случаях малых и больших значений  $D_s/D_{gb}$ ; (3) приближенного аналитического решения, основанного на термодинамическом вариационном принципе. На рисунке 8.20 приведены результаты численного моделирования для нормированного радиуса перешейка  $X/a$  в зависимости от нормированного времени при значении двугранного угла  $\psi = 120^\circ$ . Несмотря на то, что анализ подтверждает степенную зависимость радиуса перешейка от времени, показатель степени  $m$  в уравнении (8.34) увеличивается от  $11/2$  для высоких значений  $D_s/D_{gb}$  до  $7$  для низких значений  $D_s/D_{gb}$ . Эта тенденция в изменении значения  $m$  противоположна предсказаниям аналитических моделей (см. таблица 8.5).

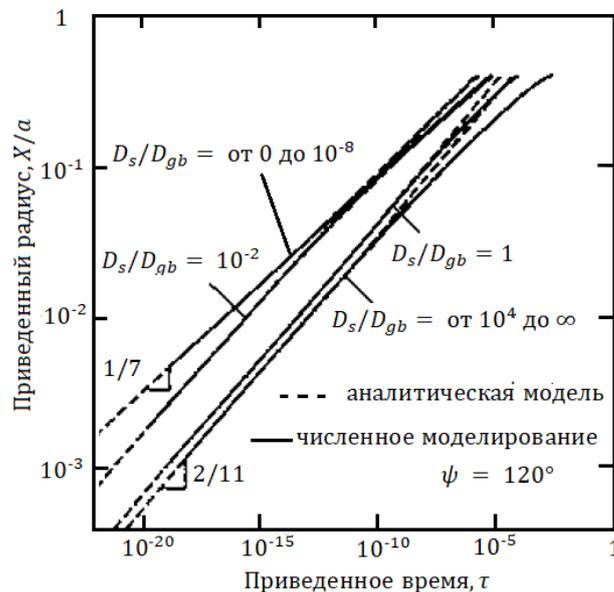


Рисунок 8.20. Результаты численного моделирования зависимости радиуса перешейка, нормированного на размер частиц, от приведенного времени для случая спекания двух сферических частиц при одновременном действии механизмов поверхностной и зернограничной диффузии [29]

### 8.7.2. Спекание по механизму вязкого течения

Моделирование методом конечных элементов было применено Россом и др. [30] для численного моделирования спекания по механизму вязкого течения соприкасающихся цилиндров (бесконечных по оси  $z$ ), но в последние годы этот метод более эффективно используется для моделирования спекания двух сферических частиц [31, 32]. Моделирование, выполненное Джаготой и Доусоном [30], показывает, что поле вязкого потока, использованное в модели Френкеля, качественно верно: вблизи перешейка в радиальном направлении поток направлен наружу, а вблизи оси, соединяющей центры частиц, поток направлен вниз, при этом большая часть диссипации энергии происходит именно вблизи перешейка (см. рисунок 8.36). Однако количественно модель Френкеля ошибочна. То, что модель Френкеля не соответствует экспериментальным данным для линейной усадки, превышающей  $\sim 5\%$ , объясняется скорее неточностью модели, чем неприменимостью модели двух спекающихся сфер как таковой. Согласно результатам

численного моделирования, модель двух спекающихся сфер хорошо согласуется с моделью Маккензи и Шаттлворта и моделью Шерера при линейной усадке, составляющей до 15%.

Джагота [33] использовал метод конечных элементов для моделирования процесса спекания пары жестких частиц, покрытых аморфным слоем (рисунок 8.21а). Как будет показано в Главе 11, использование таких *частиц с покрытием* позволяет обойти затруднения, возникающие при спекании порошковых смесей, состоящих из спекающихся частиц и жестких включений. На рисунке 8.21б приведены результаты моделирования относительной плотности упаковки частиц с покрытием (начальная относительная плотность  $\rho_0 = 0,6$ ) в виде зависимости от приведенного времени при различных толщинах покрытий. Для сравнения приведены результаты расчетов, выполненных с использованием модели Маккензи-Шаттлворта. При достаточно толстых покрытиях (в данном случае толщина  $s$  больше  $\sim 0,2$  радиуса частицы) максимальная плотность системы достигается со скоростью, сравнимой со скоростью достижения максимальной плотности системы, состоящей из частиц, не содержащих жесткого (кристаллического) ядра.

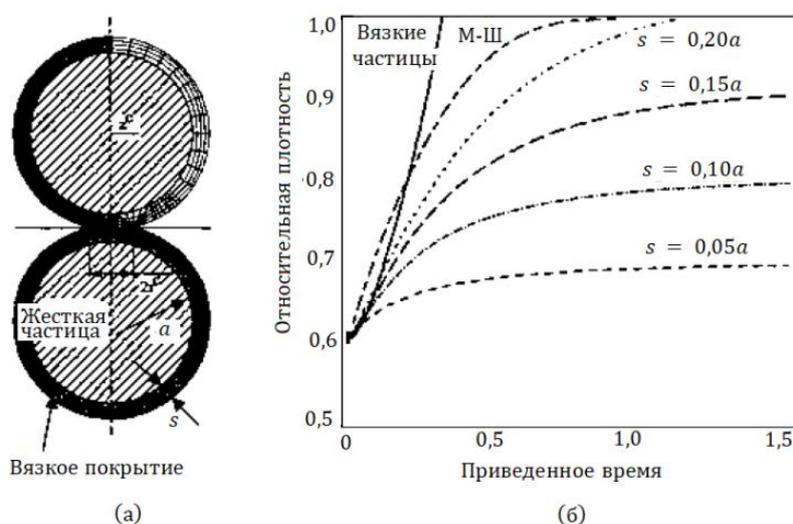


Рисунок 8.21. Результаты численного моделирования методом конечных элементов процесса спекания по механизму вязкого течения двух частиц, покрытых аморфным слоем: (а) жесткие частицы радиуса  $a$  покрыты вязким слоем толщиной  $s$  (показана сетка конечных элементов); (б) расчетные значения зависимости относительной плотности от приведенного времени для слоя разной толщины. В качестве сравнения приведены результаты, полученные на основе модели Маккензи и Шаттлворта (М-Ш) [33]

### 8.7.3. Обобщение подхода, основанного на численном моделировании

По сравнению с аналитическими моделями, численное моделирование может быть довольно сложным, в силу того, что процесс спекания является многофакторным процессом. В связи с этим наиболее полные модели не только сложны в разработке, но и требуют очень больших вычислительных мощностей, а в случае менее детализированных моделей не все полученные результаты согласуются с экспериментальной зависимостью кинетики спекания от ключевых параметров процесса. С другой стороны, моделирование дает хорошее представление о том, как происходит массоперенос и каким образом изменяется геометрия спекающейся системы. Это, в сочетании с возможностью анализировать более реалистичную геометрию частиц и учитывать одновременное действие двух или более механизмов спекания, потенциально дает подходу большие возможности для выяснения множества сложных аспектов процесса спекания. Как будет показано далее, численное моделирование также позволяет получить представление о

процессе роста зерен и процессе спекания. Ожидается, что с увеличением мощности компьютеров, этот подход будет использоваться все шире.

## 8.8. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СПЕКАНИЯ

При феноменологическом подходе разрабатываются уравнения, описывающие экспериментальные данные по спеканию, обычно имеющие вид зависимости плотности (или усадки) от времени. Хотя эти уравнения практически не помогают понять процесс спекания, они могут быть полезны для некоторых численных моделей, требующих использования уравнений, в явном виде описывающих уплотнение порошковой системы.

Простое выражение, подходящее для подгонки к экспериментальным данным по свободному спеканию и горячему прессованию, имеет следующий вид:

$$\rho = \rho_0 + K \ln \frac{t}{t_0}, \quad (8.67)$$

где  $\rho_0$  – плотность в начальный момент времени  $t_0$ ,  $\rho$  – плотность в момент времени  $t$ , а  $K$  – параметр, зависящий от температуры.

Уравнение (8.67) иногда упоминается в литературе по спеканию как *полулогарифмический закон*, но использование слова *закон* не совсем верно. Кобл [10] попытался дать некоторое теоретическое обоснование этому выражению. Используя уравнение Кобла, описывающее скорость спекания для промежуточной или конечной стадии спекания по механизму объемной диффузии (например, уравнение (8.48)), можно написать:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{AD_l\gamma_{sv}\Omega}{G^3kT}, \quad (8.68)$$

где  $A$  – константа, зависящая от стадии спекания.

Предположив, что зерна растут в соответствии с кубическим законом вида:

$$G^3 = G_0^3 + at \approx at. \quad (8.69)$$

И при условии, что  $G^3 \gg G_0^3$ , уравнение (8.68) примет вид:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{K}{t}, \quad (8.70)$$

где  $K = AD_l\gamma_{sv}/(\alpha kT)$ .

Интегрируя уравнение (8.70), получим уравнение (8.67), которое будет справедливо как на промежуточной, так и на финальной стадии спекания, поскольку уравнение (8.68) имеет одинаковый вид на обеих этих стадиях.

В случае, если рост зерен практически отсутствует, усадку на протяжении значительной части процесса спекания можно описать следующим уравнением:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = Kt^{1/\beta}, \quad (8.71)$$

где  $K$  – параметр, зависящий от температуры, а  $\beta$  – целое число.

Это уравнение имеет тот же вид, что и уравнения, описывающие в аналитических моделях усадку на начальной стадии спекания.

Существуют и другие феноменологические уравнения, описывающие кинетику спекания, например, уравнение Тикканена и Макипиртти [34]:

$$\frac{V_0 - V_t}{V_0 - V_f} = Kt^n, \quad (8.72)$$

где  $V_0$  – начальный объем порошкового компакта,  $V_t$  – объем, занимаемый твердым телом после спекания в течение времени  $t$ ,  $V_f$  – объем твердого тела с максимальной (теоретической) плотностью, а  $K$  – параметр, зависящий от температуры. В зависимости от материала, показатель степени  $n$  имеет величину от 0,5 до 1,0.

Другое феноменологическое уравнение, полученное Ивенсеном [35], имеет вид:

$$\frac{V_t^p}{V_0^p} = (1 + C_1 mt)^{-1/m}, \quad (8.73)$$

где  $V_0^p$  – начальный объем пор тела,  $V_t^p$  – объем пор после спекания в течение времени  $t$ , а  $C_1$  и  $m$  – константы.

Попытки придать физический смысл параметрам, стоящим в феноменологических уравнениях, иногда предпринимались, но связанные с этим трудности, были продемонстрированы Пейовником и др. [36], показавшими, что экспериментальные данные по спеканию  $UO_2$  могут быть хорошо подогнаны под любое из следующих четырех уравнений: уравнения (8.67), (8.72), (8.73) и простое гиперболическое уравнение вида  $V_t^p/V_0^p = K_1/(K_2 + t) + K_3$ . Таким образом, сразу несколько феноменологических уравнений могут обеспечить хорошее соответствие любому заданному набору экспериментальных данных по спеканию. На практике выбор любого из уравнений представляется достаточно произвольным. Полулогарифмическая зависимость Кобла имеет преимущество из-за ее простоты и очень хорошего соответствия большому количеству экспериментальных данных по свободному спеканию и горячему прессованию. Пример такого соответствия приведен на рисунке 8.22.

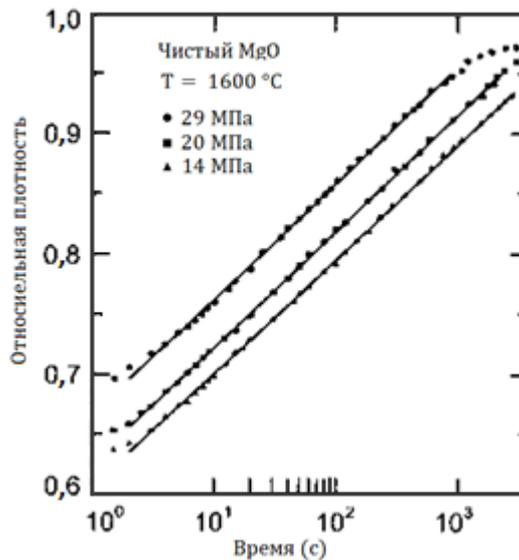


Рисунок 8.22. Полулогарифмическая зависимость плотности от времени для процесса горячего прессования MgO высокой чистоты [46]

## 8.9. ДИАГРАММЫ СПЕКАНИЯ

Как было показано ранее, при спекании поликристаллических систем одновременно могут действовать более одного механизма массопереноса. Численное моделирование обеспечивает теоретическую основу для анализа спекания в условиях одновременного действия различных механизмов массопереноса, но более практичный подход, заключающийся в построении *диаграмм спекания*, был предложен в работах Эшби [37] и Свинкелса и Эшби [38]. Первые диаграммы показывали доминирующий механизм спекания и общую скорость роста перешейка при заданной температуре и размере частиц. Позже был предложен второй тип диаграмм, в которых оценивался не размер перешейка, а плотность, но принципы, используемые для построения таких диаграмм, аналогичны.

Диаграмма спекания медных сфер радиусом 57 мкм приведена на рисунке 8.23. По осям диаграммы отложены радиус перешейка  $X$ , нормированный на радиус сферы  $a$ , и гомологическая температура  $T/T_m$ , где  $T_m$  – температура плавления твердого тела. Диаграмма разделена на различные области, и в каждой области один механизм является доминирующим, т.е. вносит наибольший вклад в рост перешейка. Например, диаграмма, приведенная на рисунке 8.23 разделена на три области, соответствующие поверхностной диффузии, зернограничной диффузии и объемной диффузии (от границы зерна). На границе областей (границы выделены сплошными линиями) два механизма вносят одинаковый вклад в скорость спекания. На поля диаграммы наложены контуры, отражающие длительность спекания.

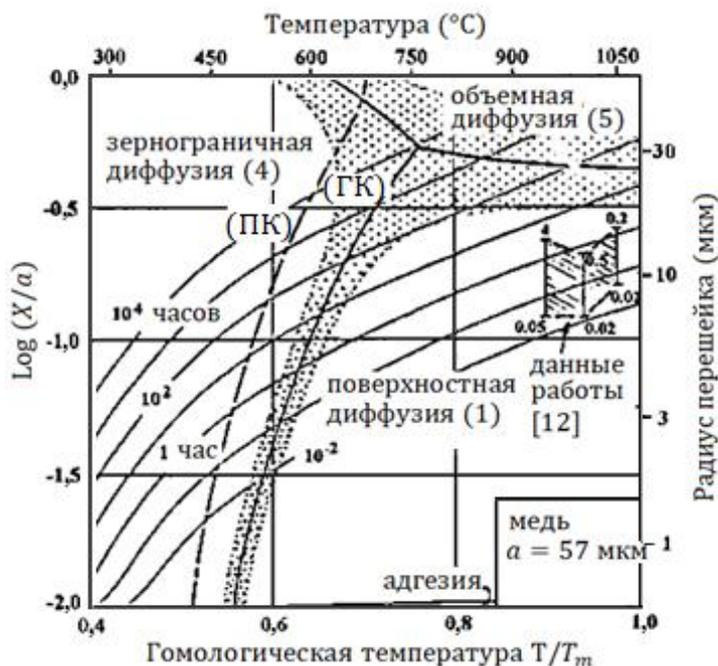


Рисунок 8.23. Диаграмма спекания медных сфер [12, 37]

Некоторые диаграммы, особенно те, которые были разработаны в последнее время, могут содержать дополнительную информацию о процессе спекания. Например, могут быть построены ломаные линии, примерно параллельные оси температур (не показаны на рисунке 8.23), отражающие смену стадий спекания. По обе стороны от границ областей находится заштрихованная полоса, за пределами которой на долю одного механизма приходится более 55% общего роста перешейка. В пределах заштрихованной полосы два или более механизма вносят значительный вклад, но ни один из них не вносит более 55%. Заштрихованная полоса дает представление о ширине границ поля. Пунктирная линия, идущая примерно параллельно границе раздела областей поверхностной и

зернограничной диффузии, показывает, где перераспределение вещества, переносимого зернограничной диффузией, контролирует скорость этого механизма. Как обсуждалось ранее, вещество, переносимое в область перешейка за счет зернограничной диффузии, требует включения другого механизма (например, поверхностной диффузии) для его дальнейшего перераспределения по поверхности перешейка. На стороне, обозначенной ПК, скорость спекания контролирует перераспределение за счет поверхностной диффузии; на стороне, обозначенной ГК, скорость контролирует зернограничная диффузия.

### 8.9.1. Построение диаграмм

Процедура построения диаграмм подробно описана Эшби [37]. Для построения диаграммы необходимы уравнения роста перешейка для заданных геометрических моделей и данные о константах материала (например, данные о коэффициентах диффузии, величине поверхностной энергии и атомного объема). Обычно используют аналитические модели, рассмотрение которых было приведено ранее. Диаграммы строятся численными методами, и предполагается, что общая скорость роста перешейка является суммой скоростей его роста от каждого отдельного механизма уплотнения. Затем рассчитываются границы областей, в которых один механизм вносит более 50% от всей скорости роста перешейка. Процедура выполняется поэтапно при небольших изменениях значений  $X/a$  и  $T/T_m$ . Временной интервал между шагами рассчитывается и складывается, чтобы получить общее время, которое используется для построения временных контуров. Уточнения, такие как ширина границ между областями, добавляются путем модификации указанной выше процедуры.

### 8.9.2. Ограничения диаграмм

Поскольку диаграммы основаны на использовании приблизительных геометрических моделей, они ничем не лучше аналитических моделей, рассмотренных ранее. Более того, параметры материала (особенно керамики) часто неизвестны с достаточной точностью, поэтому небольшие изменения в значениях параметров могут привести к значительным изменениям в характере диаграмм. До настоящего времени диаграммы спекания были построены для нескольких чистых металлов и нескольких неорганических соединений (например, NaCl и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для реальных керамических систем небольшие изменения характеристик порошков (например, химической чистоты) могут привести к значительным изменениям параметров материала (например, коэффициентов диффузии), поэтому диаграммы пришлось бы строить для каждой конкретной системы, что потребовало бы огромного объема работы. Несмотря на эти ограничения, диаграммы оказались полезными для визуализации концептуальных связей между различными механизмами спекания и визуализации изменений кинетики спекания при различных температурах и размерах частиц.

## 8.10. СПЕКАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВНЕШНЕГО ПРИЛОЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Основная проблема, возникающая при свободном спекании керамик, заключается в их недостаточном уплотнении. Одним из решений этой проблемы является приложение к порошковой системе во время нагрева внешней нагрузки. С этой целью были разработаны технологии горячего прессования, горячего изостатического прессования и горячейковки.

В этом разделе рассматриваются теоретические основы и принципы спекания под давлением, а практическое применение такой технологии описано в Главе 12.

Модели, описывающие горячее прессование путем диффузионного массопереноса под действием движущих сил, вызванных кривизной поверхности и приложенным напряжением, были сформулированы Коблом [39, 40]. Один подход заключается в использовании аналитических моделей для свободного спекания, адаптированных под добавление приложенного внешнего напряжения. Второй подход заключается в том, что горячее прессование рассматривается аналогично ползучести в плотных твердых телах, и уравнения ползучести модифицируются с учетом пористости и кривизны поверхности, соответствующих порошковым системам.

## 8.10.1. Модели горячего прессования

### 8.10.1.1. Адаптация аналитических моделей спекания

Рассмотрим идеализированные модели для трех стадий спекания (рисунок 8.8). На концентрацию вакансий под поверхностью перешейка не влияет приложенное напряжение, так что она по-прежнему определяется уравнением (8.16), то есть:

$$\Delta C_v = C_v - C_{v0} = \frac{C_{v0}\gamma_{sv}\Omega}{kT} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) = \frac{C_{v0}\gamma_{sv}\Omega K}{kT}, \quad (8.74)$$

где  $K$  – кривизна поверхности поры. Для начальной стадии спекания  $K = 1/r = 4a/X^2$ , тогда как для промежуточной и конечной стадий  $K = 1/r$  и  $2/r$ , соответственно, где  $r$  – радиус поры,  $a$  – радиус частицы, а  $X$  – радиус перешейка.

Напряжение  $p_a$ , приложенное к порошковой системе, приводит к появлению напряжения  $p_e$ , возникающего на границе зерен, а из-за пористости значение  $p_e$  оказывается больше  $p_a$ . Предположим, что:

$$p_e = \phi p_a, \quad (8.75)$$

где  $\phi$  – коэффициент, называемый *коэффициентом интенсификации напряжений*<sup>72</sup>, который будет определен более подробно позже.

Наличие сжимающего напряжения на границе зерна означает, что концентрация вакансий под ее поверхностью меньше, чем под плоской, свободной от напряжения границы, то есть:

$$\Delta C_{vb} = -\frac{C_{v0}p_e\Omega}{kT} = -\frac{C_{v0}\phi p_a\Omega}{kT}. \quad (8.76)$$

Для модели двух спекающихся сфер, применимой к начальной стадии спекания (рисунок 8.10), Кобл принимал  $\phi$  равной площади сферы, спроецированной на пуансон матрицы горячего прессования, деленной на площадь поперечного сечения шейки, т.е.  $\phi = 4a^2/\pi X^2$ , тогда как для промежуточной и финальной стадии спекания Кобл принимал  $\phi = 1/\rho$ , где  $\rho$  – относительная плотность тела.

Изменение значений  $\Delta C_{vp}$  и  $\Delta C_{vb}$  в зависимости от  $K$  и  $\phi$ , схематично показано на рисунке 8.24.

<sup>72</sup> Автор в специфическом случае вводит специфическое название для коэффициента концентрации напряжений (прим.ред.)

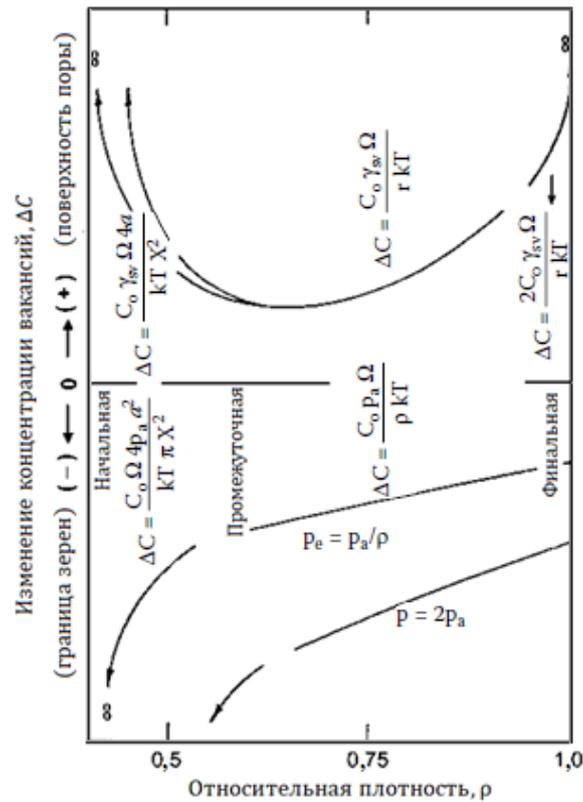


Рисунок 8.24. Движущая сила для горячего прессования как функция от относительной плотности [40]

Для горячего прессования разница в концентрации вакансий между поверхностью перешейка и границей зерна определяется выражением  $\Delta C = \Delta C_{vp} - \Delta C_{vb}$ , поэтому для начальной стадии справедливо соотношение:

$$\Delta C = \frac{C_0 \Omega 4a}{kT X^2} \left( \gamma_{sv} + \frac{p_a a}{\pi} \right). \quad (8.77)$$

Это уравнение показывает, что для начальной стадии спекания при горячем прессовании значение  $\Delta C$  идентично значению  $\Delta C$  при свободном спекании, за исключением того, что  $\gamma_{sv}$  заменено на  $\gamma_{sv} + p_a a / \pi$ . Поскольку  $p_a$  и  $a$  постоянны, то уравнения для горячего прессования можно получить из уравнений свободного спекания простой заменой  $\gamma_{sv}$  на  $\gamma_{sv} + p_a a / \pi$ .

Кобл не стал специально адаптировать модели промежуточной и финальной стадий спекания для учета величины приложенного напряжения. Вместо этого он использовал другой подход, основанный на модификации уравнений ползучести. Однако как будет показано ниже, если дифференциальные уравнения, описывающие массоперенос, сформулированы с надлежащим учетом зависимости химического потенциала от кривизны поверхности и величины приложенного напряжения, то уравнения для свободного спекания и горячего прессования могут быть выведены из одних и тех же принципов.

### 8.10.1.2. Модификация уравнений ползучести

Рассмотрим процесс массопереноса при ползучести плотного твердого тела, а также проведем анализ уравнений ползучести. Начнем рассмотрение с монокристалла чистого твердого тела, имеющего кубическую кристаллическую структуру и геометрическую

форму стержня длиной  $L$ . Предположим, что нормальные напряжения  $p_a$  действуют на стороны стержня так, как это показано на рисунке 8.25а. Набарро [41] и Херринг [42] показали, что из-за стремления кристалла снять приложенное напряжение процесс самодиффузии, происходящий внутри кристалла, приведет к деформации твердого тела (т.е. ползучести). Ползучесть вызвана диффузией атомов от границ раздела, подвергнутых воздействию сжимающих напряжений (имеющих более высокий химический потенциал), к границам, подвергнутым воздействию растягивающих напряжений (имеющих меньший химический потенциал). Если распространить эту идею о ползучести на поликристаллическое твердое тело, то можно предположить, что самодиффузия внутри отдельных зерен будет происходить путем диффузии атомов от границ зерен, находящихся под действием сжимающих напряжений к границам, находящимся под действием растягивающих напряжений (рисунок 8.25б).

Ползучесть, вызванная действием объемной диффузии, обычно называется ползучестью *Набарро-Херринга*. Анализ потока атомов, выполненный Херрингом, дает следующее уравнение для скорости ползучести:

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{40 D_l \Omega p_a}{3 G^2 k T}, \quad (8.78)$$

где  $D_l$  – коэффициент объемной диффузии,  $\Omega$  – атомный объем,  $p_a$  – приложенное напряжение,  $G$  – размер зерна,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

По определению, скорость ползучести – это линейная скорость деформации, равная  $(1/L) dL/dt$ , где  $L$  – длина твердого тела, а  $t$  – время.

Ползучесть в поликристаллическом твердом теле может также происходить за счет действия зернограницной диффузии (рисунок 8.25в), обычно называемой *ползучестью Кобла*, в этом случае уравнение для скорости ползучести имеет вид [43]:

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{47.5 D_{gb} \delta_{gb} \Omega p_a}{G^3 k T}, \quad (8.79)$$

где  $D_{gb}$  – коэффициент зернограницной диффузии, а  $\delta_{gb}$  – ширина границы зерна.

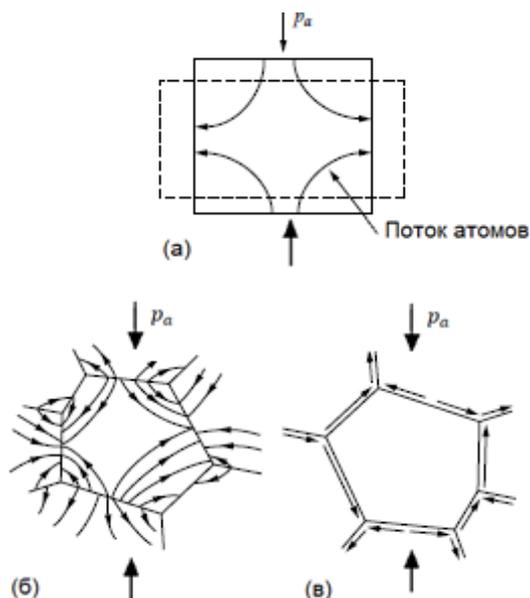


Рисунок 8.25. (а) Монокристалл, находящийся под действием одноосного напряжения; показано направление потока атомов. (б) и (в) Зерно в поликристаллическом твердом теле; показано направление потока атомов, вызванного объемной диффузией (б) и зернограницной диффузией

(в)

Уравнения (8.78) и (8.79) имеют одинаковую линейную зависимость от величины приложенного напряжения  $p_a$ , но различаются значением численных констант и показателем степени у размера зерна, а также величиной коэффициента диффузии.

При приложении достаточно высокого напряжения в некоторых керамиках при некоторых температурах может быть активирован процесс массопереноса за счет движения дислокаций. Скорость ползучести в этом случае определяется следующим выражением:

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{AD\mu b}{kT} \left(\frac{p_a}{\mu}\right)^n, \quad (8.80)$$

где  $A$  – численная константа,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\mu$  – модуль сдвига, а  $b$  – вектор Бюргера. Показатель степени  $n$  зависит от механизма движения дислокаций и имеет значения, лежащие в диапазоне от 3 до 10.

### 8.10.1.3. Уравнения, описывающие горячее прессование

При горячем прессовании порошков данные о кинетике процесса спекания обычно получают в виде зависимости плотности от времени, на основании которой может быть вычислена скорость уплотнения. Кроме того, на протяжении значительной части процесса спекания в материале содержатся поры. Поэтому при модифицировании уравнений ползучести (изначально выведенных для плотных твердых тел) необходимо учитывать: (1) взаимосвязь скорости ползучести (линейной скорости деформации) и скорости уплотнения (объемной скорости деформации) и (2) наличие пористости.

При горячем прессовании масса порошка  $M$  и площадь поперечного сечения пуансона  $A$  являются константами. По мере увеличения плотности образца  $D$  толщина образца  $L$  уменьшается. Переменные  $D$  и  $L$  связаны между собой следующим соотношением:

$$\frac{M}{A} = LD = L_0D_0 = L_fD_f, \quad (8.81)$$

где подстрочные индексы 0 и  $f$  означают начальное и конечное значение, соответственно.

Дифференцирование этого уравнения по времени дает:

$$L \frac{dD}{dt} + D \frac{dL}{dt} = 0. \quad (8.82)$$

Перегруппировав слагаемые уравнения (8.82), получим:

$$-\frac{1}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt}, \quad (8.83)$$

где  $\rho$  – относительная плотность.

Уравнение (8.83) связывает линейную скорость деформации тела во время горячего прессования со скоростью его уплотнения. Как будет показано в Главе 12, линейную скорость деформации обычно получают путем измерения временной зависимости расстояния, пройденного пуансоном оснастки для горячего прессования.

При учете пористости порошковой системы, необходимо воспользоваться приведенными выше рассуждениями Кобла о начальной стадии горячего прессования, о том, что эффективное напряжение на границах зерен  $p_e$  связано с внешним приложенным напряжением  $p_a$  уравнением (8.75). Кобл утверждал, что для учета влияния на скорость уплотнения величины приложенного напряжения и кривизны поверхности поры,

необходимо принять, что результирующая движущая сила спекания ( $DF$ ) является линейной комбинацией этих двух факторов, то есть:

$$DF = p_e + \gamma_{sv}K = p_a\phi + \gamma_{sv}K, \quad (8.84)$$

где  $K$  – кривизна поры, равная  $1/r$  для модели, описывающей промежуточную стадию спекания, и  $2/r$  для модели, описывающей финальную стадию.

Для получения уравнения, подходящего для описания кинетики горячего прессования, величина приложенного напряжения  $p_a$  в уравнениях ползучести для плотных твердых тел заменяется на величину  $DF$ , представленную уравнением (8.84). Уравнения, описывающие кинетику горячего прессования, полученные путем модификации уравнений ползучести, приведены в таблице 8.6.

Таблица 8.6

**Уравнения горячего прессования, полученные путем модификации уравнений ползучести**

Механизм	Промежуточная стадия спекания	Финальная стадия спекания
Объемная диффузия	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{40}{3} \left( \frac{D_l \Omega}{G^2 kT} \right) \left( p_a \phi + \frac{\gamma_{sv}}{r} \right)$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{40}{3} \left( \frac{D_l \Omega}{G^2 kT} \right) \left( p_a \phi + \frac{2\gamma_{sv}}{r} \right)$
Зернограничная диффузия	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{95}{2} \left( \frac{D_{gb} \delta_{gb} \Omega}{G^3 kT} \right) \left( p_a \phi + \frac{\gamma_{sv}}{r} \right)$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{15}{2} \left( \frac{D_{gb} \delta_{gb} \Omega}{G^3 kT} \right) \left( p_a \phi + \frac{2\gamma_{sv}}{r} \right)$
Движение дислокаций <sup>a</sup>	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = A \left( \frac{D\mu b}{kT} \right) \left( \frac{p_a \phi}{\mu} \right)^n$	$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = B \left( \frac{D\mu b}{kT} \right) \left( \frac{p_a \phi}{\mu} \right)^n$

<sup>a</sup>  $A$  и  $B$  – численные константы;  $n$  – показатель степени, зависящий от механизма движения дислокаций.

Модификация уравнений ползучести, предложенная Коблом, может дать лишь приблизительное представление о скорости уплотнения при горячем прессовании. Для более строгого анализа требуются дополнительные модификации моделей ползучести, в большей степени отражающие состояние порошковой системы, например, с учетом различий в направлении потока атомов и в длине диффузионного пути. В моделях ползучести поток атомов направлен к границам, находящимся под действием растягивающих напряжений, в то время как при горячем прессовании поток направлен к поверхности пор. Площадь границ зерен, связанная с размером зерна, остается постоянной при ползучести, но при горячем прессовании площадь границ зерен уменьшается, и длина диффузионного пути увеличивается.

### 8.10.2. Механизмы горячего прессования

Механизмы массопереноса, рассмотренные ранее для случая свободного спекания (рисунок 8.1), также действуют и во время горячего прессования. При рассмотрении горячего прессования, неуплотняющими механизмами можно пренебречь, поскольку они не усиливаются под действием приложенного напряжения, в то время как уплотняющие механизмы существенно усиливаются. Из-за усиления уплотняющих механизмов относительно неуплотняющих, горячее прессование представляет собой эффективный метод определения механизма уплотнения. Однако под действием приложенного

напряжения могут быть активированы новые механизмы, и вызванные этим фактом осложнения также необходимо учитывать.

На начальной стадии спекания уплотнению порошка способствует процесс перегруппировки частиц, но анализ этого процесса трудно выполним. Процесс зернограничного проскальзывания необходим для контролируемой диффузией аккомодации формы частиц, происходящей на промежуточной и финальной стадиях спекания. Как показано на рисунке 8.26 для поперечного сечения спекаемой системы, типичный ее элемент (например, состоящий из трех идеализированных зерен шестиугольной формы) должен изменять свою форму в соответствии с изменением формы всей порошковой заготовки. Поскольку диаметр матрицы оснастки для горячего прессования фиксирован, уплотнение порошка происходит преимущественно в направлении приложенного давления, следовательно, зерна в спеченной керамике должны быть сплюснены. Отсутствие такого рода изменений формы зерен объясняется скольжением зерен друг относительно друга. Зернограничное проскальзывание и диффузионный массоперенос не являются независимыми механизмами. Они происходят параллельно и наиболее медленный механизм контролирует скорость уплотнения. Подводя итог можно сказать, что основными механизмами, действующими во время горячего прессования, являются: объемная диффузия, зернограничная диффузия, пластическая деформация за счет движения дислокаций, вязкое течение, перегруппировка частиц и зернограничное проскальзывание.

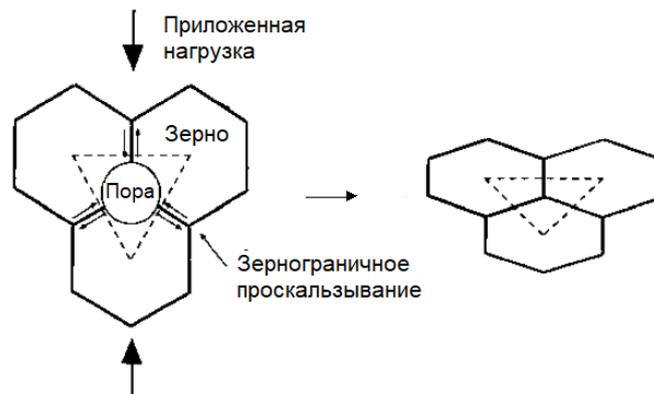


Рисунок 8.26. Схематическое изображение, иллюстрирующее изменение формы зерен во время горячего прессования. Зерна сплюсываются в направлении приложенного давления. В случае диффузионного массопереноса, для аккомодации форм зерен необходима реализация процесса зернограничного проскальзывания

Согласно таблице 8.6, в случае, когда приложенное напряжение намного превосходит движущую силу спекания, вызванную кривизной поверхности поры (что соответствует обычной реальной ситуации), скорость уплотнения при горячем прессовании может быть записана в виде:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{HD\phi^n}{G^m kT} p_a^n, \quad (8.85)$$

где  $H$  — численная константа,  $D$  — коэффициент диффузии иона, контролирующего скорость уплотнения,  $\phi$  — коэффициент интенсификации напряжений,  $G$  — размер зерна,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура, а показатели степени  $m$  и  $n$  зависят от механизма уплотнения. Значения  $m$  и  $n$ , а также соответствующие им коэффициенты диффузии, приведены в таблице 8.7.

**Механизмы горячего прессования и связанные с ними показатели степени и коэффициенты диффузии**

Механизм	Показатель степени $m$	Показатель степени $n$	Коэффициент диффузии <sup>a</sup>
Объемная диффузия	2	1	$D_l$
Зернограничная диффузия	3	1	$D_{gb}$
Пластическая деформация	0	$\geq 3$	$D_l$
Вязкое течение	0	1	-
Зернограничное проскальзывание	1	1 или 2	$D_l$ или $D_{gb}$
Перегруппировка частиц	-	-	-

<sup>a</sup>  $D_l$  – коэффициент объемной диффузии;  $D_{gb}$  – коэффициент зернограничной диффузии.

Поскольку уплотняющие механизмы усилены, а рост зерен ограничен, горячее прессование представляет собой эффективный метод исследования механизма уплотнения. Согласно уравнению (8.85) и таблице 8.7, график зависимости скорости уплотнения (при фиксированной плотности) от  $p_a$  позволяет определить показатель степени  $n$  и, следовательно, механизм уплотнения. Для характерного диапазона давлений, прикладываемых при горячем прессовании (обычно 10-50 МПа) данные по многим керамикам дают значение  $n \approx 1$ , что позволяет предположить, что за уплотнение отвечает диффузионный механизм [44, 45]. Этот вывод не удивителен, учитывая сильную химическую связь в керамических материалах (ограничивающую движение дислокаций) и тенденцию к использованию мелкодисперсных порошков (что благоприятствует диффузионному механизму). Однако для некоторых керамических материалов также наблюдаются и более высокие значения  $n$ , характерные для дислокационных механизмов спекания [46].

Доминирующий механизм уплотнения может меняться в зависимости от приложенного давления, температуры и размера зерна. Например, из-за большого значения показателя степени  $m = 3$ , и, в целом, более низкой энергии активации, спекание порошков с меньшей дисперсностью и при меньших температурах будет происходить преимущественно по механизму зернограничной, а не объемной диффузии ( $m = 2$ ). Путем тщательного подбора параметров процесса горячего прессования можно определить доминирующий механизм при заданном наборе условий. Такие результаты обычно отображаются в виде карты, называемой *картой горячего прессования* или *картой механизма деформации*, по аналогии с картой спекания, рассмотренной ранее. На рисунке 8.27 приведена карта горячего прессования для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , построенная в виде зависимости температуры от размера зерна, показывающая взаимосвязь между параметрами горячего прессования и механизмами уплотнения [44].

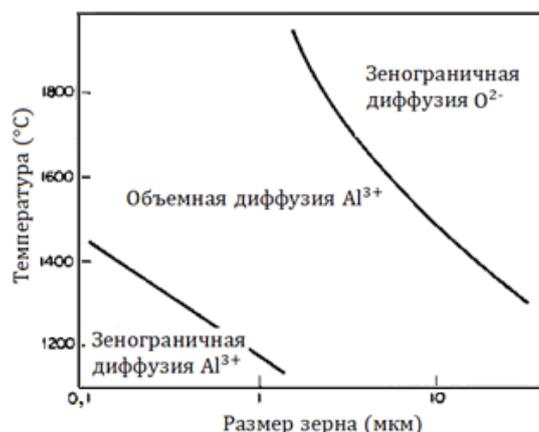


Рисунок 8.27. Карта горячего прессования (деформации) для чистого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [44]

## 8.11. КОЭФФИЦИЕНТ ИНТЕНСИФИКАЦИИ НАПРЯЖЕНИЙ

Как было показано ранее при рассмотрении моделей, описывающих процесс горячего прессования, коэффициент  $\phi$ , определяемый уравнением (8.75), возникает каждый раз, когда появляется необходимость связать среднее напряжение на границе зерен  $p_e$  с внешним приложенным напряжением  $p_a$ . Коэффициент  $\phi$  называют *коэффициентом интенсификации напряжения* (или коэффициентом умножения напряжения). Его не следует путать с почти аналогичным термином – коэффициентом интенсивности напряжений, который имеет другое значение в механике разрушения. Значение  $\phi$  сводится к следующему: если  $p_a$  – это измеряемое напряжение, то  $p_e$  – это его аналог, влияющий на скорость массопереноса. Коэффициент  $\phi$  имеет геометрическое происхождение и, следовательно, зависит от объемной доли пор и их формы.

Рассмотрим давление  $p_a$ , приложенное к внешней поверхности порошковой системы, модель которой схематично показана на рисунке 8.28а. При приложении давления, на поверхность твердого тела начинает действовать сила  $F_a = A_T p_a$ , где  $A_T$  – общая площадь поперечного сечения внешней поверхности твердого тела, включающая области, занятые порами. Наличие пор, расположенных на границах зерен, приводит к тому, что фактическая площадь границ зерен  $A_e$  оказывается меньше общей площади  $A_T$ . Предположив равновесие сил в любой плоскости сечения твердого тела, получим:

$$p_a A_T = p_e A_e. \quad (8.86)$$

Таким образом:

$$\phi = \frac{p_e}{p_a} = \frac{A_T}{A_e}. \quad (8.87)$$

Значение  $\phi$  может быть легко найдено для сферических пор, распределенных в твердом теле случайным образом. Если взять произвольную плоскость сечения твердого тела, то доля площади, занимаемой порами в такой плоскости равна объемной доле пор. Если принять  $A_T$  равной единице, то  $A_e$  будет равна  $1 - P$ , где  $P$  – пористость твердого тела. Поскольку  $(1 - P)$  также равно относительной плотности, то значение для коэффициента интенсификации напряжений принимает следующий вид:

$$\phi = \frac{1}{\rho}. \quad (8.88)$$

Это выражение применимо к аморфному материалу, содержащему изолированные поры практически сферической формы, или к поликристаллическому материалу, в котором равновесная форма изолированных пор близка к сферической (т.е. когда значение двугранных углов превышает  $\sim 150^\circ$ ). В случае если форма пор существенно отличается от сферической, то это простое выражение перестает быть справедливым, и выражение для  $\phi$  становится довольно сложным. Как показано на рисунке 8.28 для пор, имеющих одинаковый объем, но разную форму, значение  $\phi$  будет зависеть не только от объемной доли пор, но и от формы самих пор: при отклонении формы поры от сферической (т.е. при уменьшении двугранного угла) фактическая площадь границы зерна уменьшается, поэтому значение  $\phi$  будет увеличиваться.

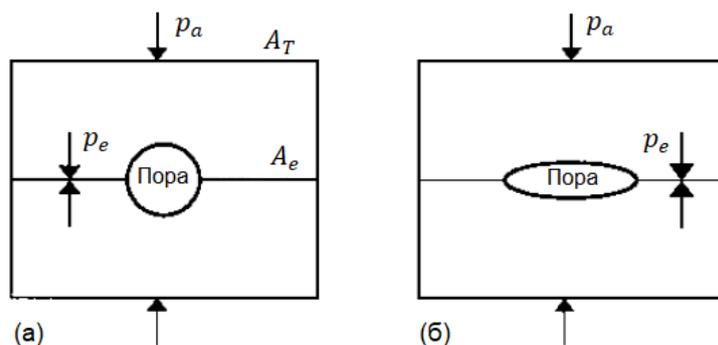


Рисунок 8.28. (а) Эффективное напряжение на границе зерен  $p_e$  больше, чем внешнее напряжение  $p_a$  из-за наличия пор на границе зерен. Коэффициент интенсификации напряжений  $\phi$  определяется как отношение общей внешней площади к фактической площади границы зерна. (б) Значение  $\phi$  зависит от объемной доли пор, а также от их формы, причем зависимость от формы сильнее для пор с меньшим двугранным углом (например, имеющих эллиптическую форму)

Компьютерное моделирование равновесных форм пор, составляющих непрерывную сетку, было выполнено Биром [20]. Анализ результатов Бира, проведенный Виейрой и Бруком [46], показал, что выражение для  $\phi$  может быть аппроксимировано как:

$$\phi = \exp(\alpha P), \quad (8.89)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от двугранного угла, а  $P$  – пористость.

На рисунке 8.29 в полулогарифмических координатах приведены результаты Бира для нескольких значений двугранных углов. На основе этих данных можно определить коэффициент  $\alpha$ . Уравнение (8.89) было проверено с помощью экспериментальных данных (см. раздел 8.13), однако это не означает, что оно является наиболее точным или отражает правильность использованной при вычислении модели. Как показано в таблице 8.8, для определения  $\phi$  были предложены различные выражения, и в зависимости от характеристик порошка и упаковки частиц одно из них может соответствовать экспериментальным данным [47-49]. График зависимости  $\phi$  от  $\rho$  для нескольких выражений (рисунок 8.30) показывает большие различия между получаемыми значениями [50]. За исключением модели, основанной на использовании сферических частиц одинакового размера, все результаты могут быть представлены экспоненциальной зависимостью в виде, заданном уравнением (8.89).

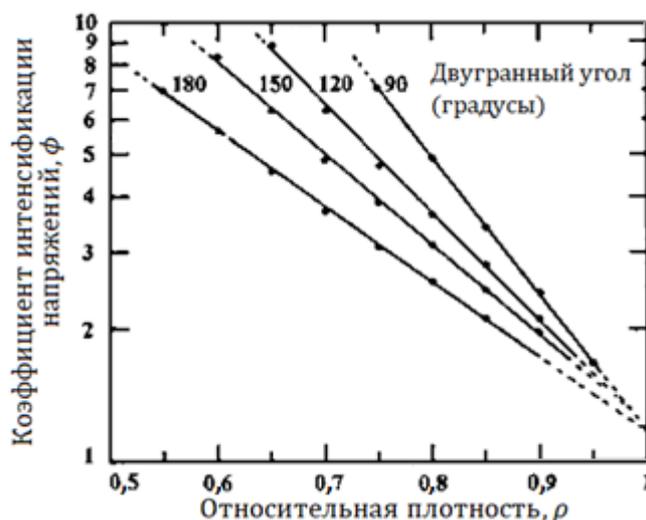


Рисунок 8.29. Коэффициент интенсификации напряжений, представленный экспоненциальной зависимостью от пористости. Полулогарифмические координаты [46]

**Коэффициенты интенсификации напряжений  
для различных геометрических характеристик частиц порошка**

Коэффициент интенсификации напряжений $\phi$	Модель	Ссылки
$(1 - \rho_0)/\rho^2(\rho - \rho_0)$ $\rho < 0,90$	Моноразмерный сферический порошок	[47]
$(1 - \rho_0)^2/\rho(\rho - \rho_0)^2$ $\rho < 0,90$	Моноразмерный сферический порошок, рост перешейка за счет диффузии	[47]
$1/\rho$ $\rho > 0,90$	Случайное распределение изолированных пор	[39, 40]
$\exp[\alpha(1 - \rho)]$ $\rho < 0,90$	Минимизация свободной энергии непрерывной сетки пор равновесной формы	[20, 46]
$(3 - 2\rho)/\rho$ $\rho < 0,95$	Кубический массив пересекающихся цилиндрических частиц	[21, 48]
$1/\rho^{5/2}$ $\rho < 1,00$	Эмпирическое уравнение, разработанное для соответствия экспериментальным данным по спеканию сферических частиц меди	[49]

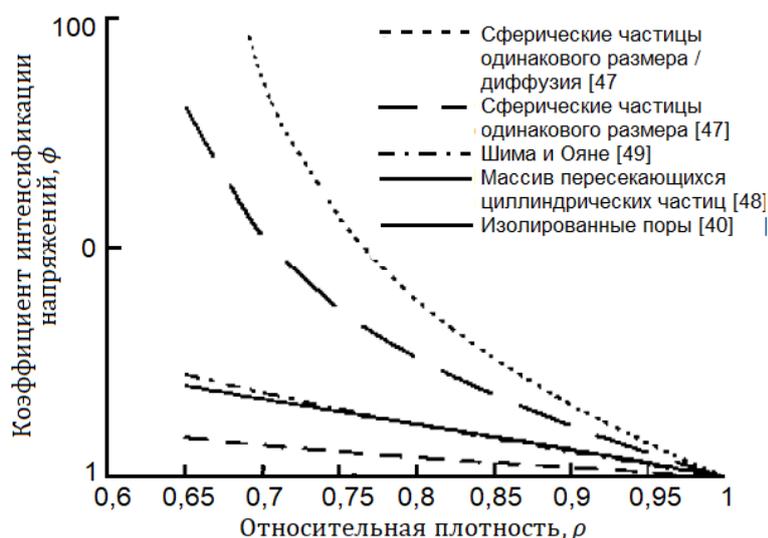


Рисунок 8.30. Зависимость коэффициента интенсификации напряжений от относительной плотности для различных идеализированных геометрических форм частиц порошка и для данных Шимы и Ояне [49, 50]

## 8.12. НАПРЯЖЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ СПЕКАНИИ

Согласно таблице 8.6, скорость уплотнения для диффузионно-контролируемых механизмов может быть выражена в общем виде как:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{3}{L} \frac{dL}{dt} = \frac{3}{\eta_\rho} (p_a \phi + \sigma), \quad (8.90)$$

где  $(1/L)dL/dt$  – линейная скорость деформации спекающегося твердого тела,  $\eta_\rho$  – имеет размерность вязкости и может быть названа вязкостью уплотнения<sup>73</sup>, и  $\sigma$  – эффективное напряжение, действующее на атомы, расположенные под поверхностью пор, и заданное уравнением Юнга и Лапласа:

<sup>73</sup> В иностранной литературе используется термин densification viscosity (прим.ред.)

$$\sigma = \gamma_{sv} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (8.91)$$

где  $r_1$  и  $r_2$  – два главных радиуса кривизны поверхности поры.

Величина  $\sigma$  является термодинамической движущей силой спекания. Она имеет размерность давления (или напряжения) и иногда называется *давлением спекания*<sup>74</sup> или *потенциалом спекания*<sup>75</sup>. Уравнение, описывающее  $\sigma$ , на самом деле является более сложным для поликристаллических керамик, в которых поры находятся в контакте с границами зерен. Уравнение имеет два вклада: один относится к порам, а другой – к границам зерен [51]. Например, для идеализированной микроструктуры на финальной стадии спекания, в предположении, что поры и зерна имеют сферическую форму,  $\sigma$  задается следующим уравнение [52]:

$$\sigma = \frac{2\gamma_{gb}}{G} + \frac{2\gamma_{sv}}{r}, \quad (8.92)$$

где  $\gamma_{gb}$  – удельная энергия границы зерна,  $G$  – размер зерна, а  $r$  – радиус поры.

Движущая сила спекания также зависит от величины двугранного угла и механизма массопереноса. В работе [53] движущая сила спекания была рассчитана для системы с простой геометрией, состоящей из выстроенных в линию сферических частиц.

Уравнение (8.90) также может быть записано в виде:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{3\phi}{\eta_\rho} (p_a + \Sigma), \quad (8.93)$$

где  $\Sigma = \sigma/\phi$  имеет размерность напряжения и называется *напряжением спекания*<sup>76</sup>.

Поскольку  $\Sigma$  возникает в линейной комбинации с внешним напряжением  $p_a$ , его можно принять за *эквивалентное внешнее напряжение*, которое оказывает такое же влияние на спекание, как и искривленные поверхности пор и границ зерен. Формулировка движущей силы спекания в терминах эквивалентного внешнего приложенного напряжения выгодна при анализе таких видов спекания, в которых проявляются эффекты, связанные с приложением механического напряжения (например, при спекании под давлением и спекании в стесненных условиях). Такой подход также обеспечивает концептуальную основу для разработки экспериментов по измерению движущей силы спекания.

## 8.13. ИЗМЕРЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЯ СПЕКАНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА ИНТЕНСИФИКАЦИИ НАПРЯЖЕНИЯ

### 8.13.1. Метод нулевой ползучести

Относительно простой метод измерения напряжения спекания похож на метод нулевой ползучести, предложенный Гиббсом [54] для определения поверхностной энергии. Порошковая заготовка в форме проволоки или ленты зажимается с одного конца, а к другому концу прикладывается нагрузка. Далее контролируется ползучесть образца и определяется нагрузка, необходимая для получения нулевой ползучести. Напряжение

<sup>74</sup> В иностранной литературе используется термин sintering pressure (прим.ред.)

<sup>75</sup> В иностранной литературе используется термин sintering potential (прим.ред.)

<sup>76</sup> В иностранной литературе используется термин sintering stress (прим.ред.)

спекания принимается за приложенное напряжение в состоянии нулевой ползучести, поскольку можно считать, что ползучесть прекращается, когда приложенное напряжение уравнивается напряжению спекания. Грегг и Рейнс [55] использовали этот метод на заготовке из медного порошка, сформированной в виде проволоки, и обнаружили, что напряжение спекания увеличивается с ростом относительной плотности до значения  $\sim 0,95$ , после чего уменьшается (рисунок 8.31).

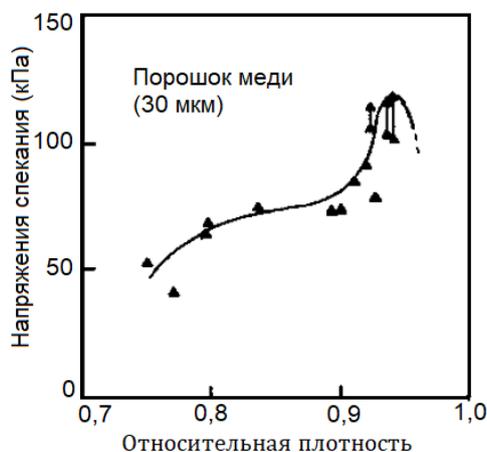


Рисунок 8.31. Данные Грегга и Рейнса [55] для зависимости напряжения спекания от относительной плотности порошка меди с размером частиц, равным 30 мкм. Метод нулевой ползучести

Увеличение напряжения спекания с ростом плотности можно объяснить уменьшением размера пор. Снижение напряжения при значениях относительной плотности выше  $\sim 0,95$  объясняется, вероятно, значительным огрублением микроструктуры (вследствие роста зерен и пор) [56]. Грегг и Рейнс также обнаружили, что напряжение спекания при заданной плотности системы обратно пропорционально начальному размеру частиц порошка, что согласуется с уравнением (8.92), если принять, что средний размер пор пропорционален среднему размеру частиц.

### 8.13.2. Спекание под действием одноосной нагрузки

Для исследования происходящих одновременно процессов уплотнения и ползучести используется метод дилатометрии, при котором к порошковой заготовке во время спекания прикладывается небольшое контролируемое одноосное напряжение  $p_z$  [57, 58]. На основе полученных дилатометрических кривых могут быть определены такие параметры, как коэффициент интенсификации напряжений  $\phi$  и напряжение спекания  $\Sigma$ . Одновременное измерение зависящих от времени осевых и радиальных деформаций позволяет определить уплотнение (скорость деформации объема)  $\dot{\epsilon}_p$  и скорость деформации ползучести  $\dot{\epsilon}_c$  с помощью следующих соотношений:

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{2}{3}(\dot{\epsilon}_z - \dot{\epsilon}_r), \quad (8.94)$$

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{1}{3\rho} \frac{d\rho}{dt} = -\frac{1}{3}(\dot{\epsilon}_z + 2\dot{\epsilon}_r), \quad (8.95)$$

где  $\dot{\epsilon}_z$  и  $\dot{\epsilon}_r$  — измеренные скорости осевой и радиальной деформации, соответственно.

В экспериментах по дилатометрии гидростатическая составляющая приложенного одноосного напряжения (равная  $p_z/3$ ) мала по сравнению с  $\Sigma$ , поэтому механизм спекания

нагруженной порошковой заготовки будет идентичен механизму свободного спекания. Кроме того, гидростатической составляющей приложенного одноосного напряжения можно пренебречь, и в этих условиях уравнение (8.93) можно записать в виде:

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{1}{\eta_p} \Sigma \phi. \quad (8.96)$$

Аналогичным образом скорость ползучести может быть выражена в виде:

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{1}{\eta_c} p_z \phi, \quad (8.97)$$

где  $\eta_c$  можно рассматривать как вязкость ползучести.

Отношение скорости уплотнения к скорости ползучести может быть найдено из уравнений (8.96) и (8.97):

$$\frac{\dot{\varepsilon}_p}{\dot{\varepsilon}_c} = \frac{F \Sigma}{p_z}, \quad (8.98)$$

где  $F$  – параметр, равный  $\eta_c/\eta_p$ .

Как продемонстрировано на рисунке 8.32, одновременное измерение скорости уплотнения и скорости ползучести при фиксированном значении  $p_z$  показывает, что их отношение  $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_c$  с достаточной степенью точности можно считать постоянным в широком диапазоне плотности для нескольких материалов [59]. Также установлено, что это отношение можно считать постоянным в широком диапазоне температур, но для заданной системы оно уменьшается с увеличением плотности порошковой заготовки [60].

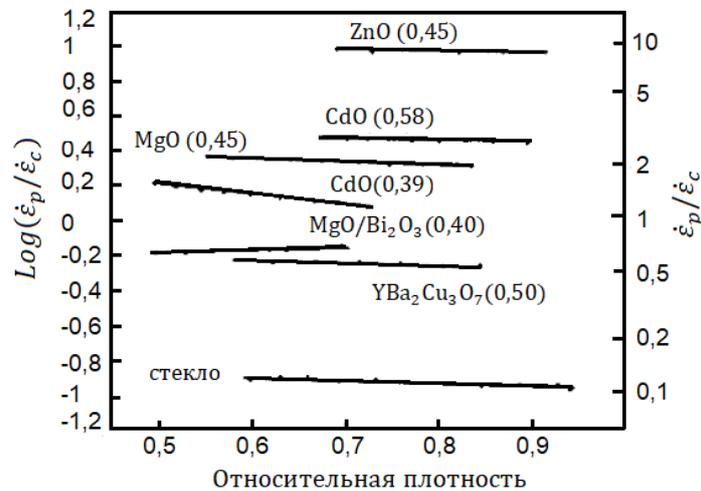


Рисунок 8.32. Отношение скорости уплотнения к скорости ползучести в зависимости от относительной плотности при постоянном одноосном приложенном напряжении, равном 200 кПа. Числа в скобках показывают относительную плотность заготовки [59]

В предположении, что  $F \approx 1$  (что эквивалентно предположению о том, что поля потоков атомов при спекании и ползучести пористой керамики при низком напряжении существенно не отличаются) значение  $\Sigma$  может быть определено из измеренных значений  $\dot{\varepsilon}_p/\dot{\varepsilon}_c$  и  $p_z$ . Определенное таким образом напряжение спекания для CdO показано на рисунке 8.33. Оно составляет порядка 1-2 МПа и для данной прессовки оказывается относительно постоянным на протяжении значительной части процесса уплотнения. Следует отметить, что, опираясь на модель спекания Кобла [40], можно предположить, что после начальной стадии спекания значение  $\Sigma$  будет увеличиваться с ростом плотности.

Однако наблюдаемое снижение  $\Sigma$  может быть связано с такими не учитываемыми в моделях процессами, как укрупнение микроструктуры и избирательное уплотнение. Для аморфных частиц, в которых отсутствуют границы зерен, наблюдается увеличение  $\Sigma$  с ростом плотности, что согласуется с теорией [61].

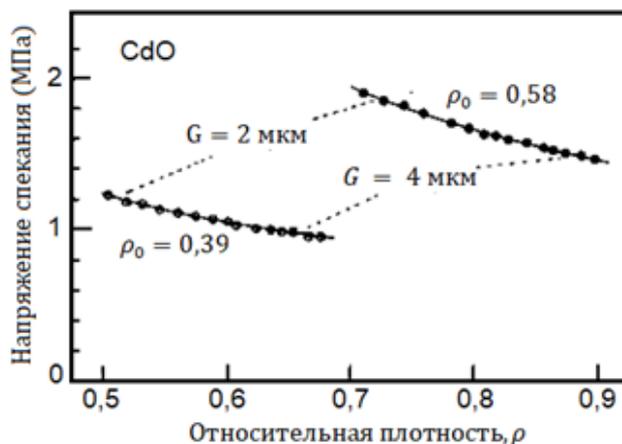


Рисунок 8.33. Напряжение спекания в порошке CdO, определенное методом дилатометрии [58]

Согласно уравнению (8.97), график зависимости скорости ползучести, определенной при постоянных значениях  $p_z$  и  $\eta_c$  (т.е. при постоянном размере зерна), от относительной плотности  $\rho$  дает функциональную зависимость коэффициента интенсификации напряжений  $\phi$  от  $\rho$ . Данные по скорости ползучести некоторых пористых заготовок, полученные в экспериментах по дилатометрии [58, 62], дают значения для  $\phi$ , которые хорошо согласуются с уравнением (8.89). Пример таких данных приведен на рисунке 8.34.

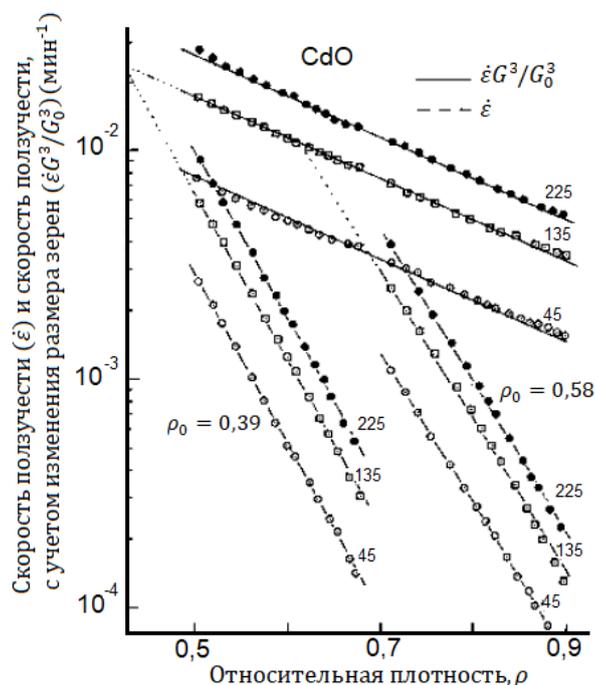


Рисунок 8.34. Зависимость скорости ползучести и скорости ползучести, с учетом изменения размера зерен, от относительной плотности для порошковых заготовок из CdO с начальной плотностью 0,39 и 0,58, находящихся под действием одноосного напряжения, указанного в кПа [58]

В экспериментах, когда приложенное одноосное напряжение является незначительным по сравнению с напряжением спекания [63], для определения скорости

уплотнения необходимо использовать уравнение (8.93), а  $p_a$  представляет собой гидростатическую составляющую приложенного одноосного напряжения, равную  $p_z/3$ . Экстраполяция графика зависимости скорости уплотнения при заданной плотности от гидростатической составляющей приложенного напряжения на ось напряжений дает в точке пересечения с осью значение  $\Sigma$ .

## 8.14. АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ВЫВОД УРАВНЕНИЙ СПЕКАНИЯ

Уравнения спекания могут быть получены альтернативным способом по отношению к предыдущим выводам для аналитических моделей, путем решения дифференциальных уравнений для потока атомов с учетом соответствующих граничных условий. Метод изложен для зернограничной диффузии, а при выводе учтена концепция наличия напряжений спекания [64].

### 8.14.1. Зернограничная диффузия

Чтобы упростить вывод, рассмотрим геометрическую модель, состоящую из сферических частиц диаметром  $a$ , расположенных в простой кубической решетке (рисунок 8.35а). Предполагается, что граница зерен остается плоской и имеет постоянную ширину  $\delta_{gb}$  (рисунок 8.35б). Согласно уравнению (7.91), поток атомов в зависимости от расстояния  $x$  вдоль перешейка определяется как:

$$j(x) = -\frac{D_{gb}}{\Omega kT} \nabla \mu, \quad (8.99)$$

где  $D_{gb}$  – коэффициент зернограничной диффузии,  $\Omega$  – атомный объем,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура и  $\mu$  – химический потенциал атомов.

Общее число атомов, пересекающих перешеек радиуса  $x$  за единицу времени, равно:

$$J(x) = 2\pi x \delta_{gb} j(x) = -\frac{2\pi x D_{gb} \delta_{gb}}{\Omega kT} \nabla \mu. \quad (8.100)$$

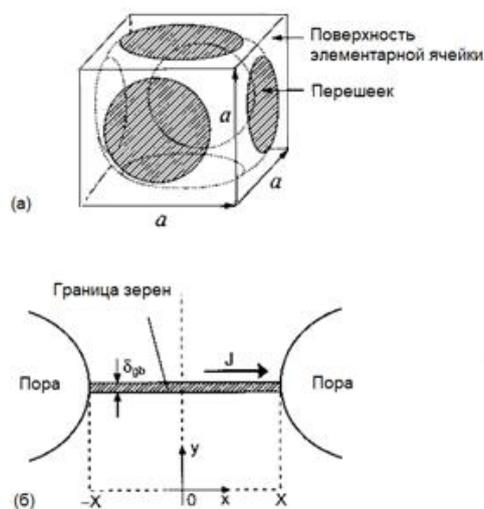


Рисунок 8.35. (а) Схема элементарной ячейки структуры, окружающей сферическую частицу, показывающая участок перешейка (границы зерна) с прилегающей частицей.

(б) Геометрические параметры системы, массоперенос в которой происходит по механизму зернограничной диффузии

Поскольку перемещение границы при спекании происходит в направлении, перпендикулярном ее плоскости, то это перемещение не зависит от  $x$ , а скорость сближения центров частиц  $dy/dt$ , связана с  $J(x)$  следующим образом:

$$J(x) = \frac{\pi x^2}{\Omega} \frac{dy}{dt}. \quad (8.101)$$

Из уравнений (8.100) и (8.101) получим:

$$\frac{d\mu}{dx} = -2Ax, \quad (8.102)$$

где

$$A = \frac{kT}{4D_{gb}\delta_{gb}} \frac{dy}{dt}. \quad (8.103)$$

Интегрирование уравнения (8.102) дает:

$$\mu(x) = -Ax^2 + B, \quad (8.104)$$

где  $B$  – константа.

Химический потенциал связан с нормальным напряжением на границе зерна ( $\sigma$ ) через соотношение  $\mu = \sigma\Omega$ , поэтому уравнение (8.104) можно записать в виде:

$$\sigma(x) = \frac{-Ax^2 + B}{\Omega}, \quad (8.105)$$

где постоянные  $A$  и  $B$  могут быть найдены из граничных условий.

Первое граничное условие состоит в том, что напряжения должны быть равны при  $x = X$  и при  $x = -X$ . Напомним, что в соответствии с определением напряжения спекания, в текущем рассмотрении отсутствует влияние пор и границ зерен. Это влияние искусственно сводится к нулю и заменяется эквивалентным внешним напряжением, равным  $\Sigma$ . В этом рассмотрении напряжение, действующее на поверхности поры, должно быть равно нулю. Поэтому вторым граничным условием является  $\sigma = 0$  при  $x = \pm X$ . Подстановка любого из этих условий в уравнение (8.105) дает:

$$B = AX^2. \quad (8.106)$$

Второе граничное условие заключается в том, что среднее напряжение на границе зерен равно  $\phi\Sigma$ , где  $\phi$  – коэффициент интенсификации напряжений. Это условие может быть выражено как:

$$\frac{1}{\pi X^2} \int_0^{2\pi} \int_0^X \sigma(x) x dx d\theta = \phi\Sigma. \quad (8.107)$$

Подстановка  $\sigma(x)$  в уравнение (8.107) и интегрирование приводит к следующему выражению:

$$-\frac{AX^2}{2} + B = \Omega\phi\Sigma. \quad (8.108)$$

Используя уравнение (8.106), получим:

$$A = \frac{2\Omega\phi\Sigma}{X^2}, \quad B = 2\Omega\phi\Sigma. \quad (8.109)$$

С использованием уравнения (8.100) может быть найдено выражение для суммарного потока через плоскость перешейка, расположенного между двумя частицами:

$$J(X) = \frac{8\pi D_{gb}\delta_{gb}\phi\Sigma}{kT}. \quad (8.110)$$

Для того, чтобы связать  $J(X)$  с усадкой системы, рассмотрим общий объем материала, выходящий из одного перешейка за время  $\Delta t$ :

$$\Delta V = -J(X)\Omega\Delta t = \pi X^2\Delta a, \quad (8.111)$$

где  $\Delta a$  – соответствующее изменение расстояния между центрами частиц.

Общая объемная усадка системы во всех трех ортогональных направлениях равна:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{3\Delta a}{a} \quad (8.112)$$

и, поскольку  $V = a^3$ , скорость изменения объема элементарной ячейки структуры равна:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta V}{\Delta t} = 3a^2 \left( \frac{\Delta a}{\Delta t} \right). \quad (8.113)$$

Подставляя в (8.113) значение  $\Delta a/\Delta t$ , определенное из (8.111), получим:

$$\frac{dV}{dt} = -3a^2 \frac{J(X)\Omega}{\pi X^2}. \quad (8.114)$$

По определению, коэффициент интенсификации напряжений равен  $\phi = a^2/(\pi X^2)$ , поэтому мгновенная скорость деформации объема задается следующим выражением:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{3J(X)\Omega\phi}{a^3}. \quad (8.115)$$

Скорость уплотнения (линейная скорость деформации  $\dot{\epsilon}_p$ ) равна  $(-1/3V) dV/dt$ . Подставляя  $J(X)$  из уравнения (8.110), получим:

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{8\pi D_{gb}\delta_{gb}\Omega}{a^3 kT} \phi^2 \Sigma. \quad (8.116)$$

## 8.14.2. Объемная диффузия

Вывод уравнения спекания, контролируемого объемной диффузией, осуществляется по процедуре, аналогичной описанной выше для зернограничной диффузии. Линейная скорость деформации (уплотнение) также может быть получена из уравнения (8.116) путем замены  $\pi D_{gb}\delta_{gb}$  на  $2XD_l$ , где  $D_l$  – коэффициент объемной диффузии [65]. Так как  $\phi = a^2/(\pi X^2)$ , эти замены приведут к получению следующего выражения:

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{16D_l\Omega}{\pi^{1/2}a^2kT}\phi^{3/2}\Sigma. \quad (8.117)$$

### 8.14.3. Обобщенное уравнение изотермического спекания

Обобщенное уравнение для линейной скорости деформации (уплотнения) может быть представлено в следующем виде:

$$\dot{\varepsilon}_p = \frac{H_1D\Omega\phi^{(m+1)/2}}{G^mkT}(\Sigma + p_h), \quad (8.118)$$

где  $H_1$  – численная константа, зависящая от геометрии модели,  $p_h$  – гидростатическая составляющая приложенного внешнего напряжения,  $G$  – размер частиц (или зерен),  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\Omega$  – атомный объем, и

$$\begin{aligned} D &= D_{gb}\delta_{gb} & m &= 3 & \text{для зернограничной диффузии,} \\ D &= D_l & m &= 2 & \text{для объемной диффузии.} \end{aligned}$$

Если сравнить приведенных выше уравнение с уравнениями горячего прессования Кобла (таблица 8.5), то нетрудно убедиться в том, что уравнение (8.118) имеет одинаковую зависимость от размера зерна и свойств материала, за исключением значения показателя степени для  $\phi$ . Разница в показателе степени возникает потому, что Кобл предполагал, что  $X = G$ , тогда как в рассмотренном в этом разделе выводе  $X$  связано с  $G$  через  $\phi$ .

### 8.14.4. Обобщенное уравнение изотермической ползучести

Процедура, использованная при выводе уравнения (8.116), также может быть использована для анализа диффузионной ползучести пористых твердых тел под действием одноосного напряжения  $p_z$ . В этом случае, среднее напряжение на границе зерен равно  $\phi p_z$ , и обобщенное уравнение ползучести имеет вид:

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{H_2D\Omega\phi^{(m)+1/2}}{G^mkT}p_z, \quad (8.119)$$

где  $H_2$  – числовая константа.

## 8.15. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены основные теоретические подходы к описанию твердофазного спекания и спекания по механизму вязкого течения. Модели, описывающие уплотнение аморфных материалов по механизму вязкого течения, предполагают использование концепции баланса энергии Френкеля. Результаты расчетов, выполненные с использованием этих моделей, дают хорошее согласие с экспериментальными данными для реальных порошковых заготовок, состоящих из стеклянных частиц, и для других пористых аморфных систем. Явление спекания в поликристаллической керамике значительно сложнее, чем в аморфных материалах. Массоперенос может происходить по меньшей мере шестью различными путями, которые определяют механизмы спекания. Часто проводится различие между уплотняющими и неуплотняющими механизмами. Аналитические модели позволяют в явном виде выразить зависимость скорости спекания от основных параметров процесса спекания, таких как размер частиц, температура и приложенное давление, но ввиду существенных упрощений, эти модели дают только качественное описание кинетики спекания. Численное

моделирование может дать значительные преимущества при анализе сложных процессов спекания, и ожидается, что в будущем этот подход найдет более широкое применение. Коэффициент интенсификации напряжений и напряжение спекания являются фундаментальными характеристиками процесса спекания. В этой главе приведено описание физического смысла этих характеристик и методов их измерения. Анализ скорости спекания сам по себе не приносит большой пользы. Необходимо понимать, как изменяется микроструктура порошковой системы во время спекания. Поэтому для того, чтобы выработать четкое понимание процесса твердофазного спекания, представленные в настоящей главе, должны быть объединены с представлениями, описанными в следующей главе.

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 8

8.1. Двугранные углы для двух оксидов равны  $150^\circ$  и  $90^\circ$ . Если оксиды имеют одинаковую поверхностную энергию, то какой из них, по вашему мнению, при спекании будет уплотняться быстрее? Объясните почему.

8.2. Докажите, что в уравнении (8.9), связывающем законы масштабирования,  $m = 4$  для зернограничной диффузии и  $m = 2$  для диффузии через газовую фазу.

8.3. Спекание – это непрерывный процесс, но в моделях процесс спекания разделен на стадии. Объясните, почему. Для идеализированной теории спекания твердого тела составьте таблицу трех стадий спекания и для каждой стадии укажите примерный диапазон применимости по плотности и действующие механизмы спекания, указав, какие механизмы приводят к уплотнению, а какие нет.

8.4. Для модели двух спекающихся сфер выведите уравнения, приведенные на рисунке 8.10, для перешейка с радиусом  $X$ , площадью поверхности  $A$  и объемом материала, перемещаемого в область перешейка  $V$ .

8.5. Д Для модели двух спекающихся сфер выведите уравнения, приведенные в таблице 8.5, для спекания по следующим механизмам:

- а. Объемная диффузия от границы зерна.
- б. Диффузия через газовую фазу.
- в. Поверхностная диффузия.

8.6. Коэффициент объемной диффузии для ионов  $Al^{3+}$  в  $Al_2O_3$  составляет  $4 \cdot 10^{-14}$   $cm^2/s$  при  $1400^\circ C$ , а энергия активации равна  $580$  кДж/моль. Предполагая, что спекание контролируется объемной диффузией ионов  $Al^{3+}$ , оцените скорость спекания для заготовки  $Al_2O_3$  из порошка с размером частиц, равным  $1$  мкм на начальной стадии спекания (при температуре  $1300^\circ C$ ).

8.7. Рассмотрим поры с постоянным объемом. Предположив, что пора имеет форму эллипсоида вращения, рассчитайте площадь поверхности поры в зависимости от отношения короткой оси эллипсоида к длинной.

8.8. Выведите уравнение (8.51) для объема твердой фазы в элементарной ячейке в модели Шерера для спекания по механизму вязкого течения.

8.9. Рассмотрите случай спекания сферической поры в бесконечной аморфной матрице. Выведите выражение зависимости радиуса поры от времени спекания. Для боросиликатного стекла вязкость при  $800^\circ C$  составляет  $10^9$  Па. Предполагая, что поверхностная энергия стекла составляет  $\sim 0,35$  Дж/м<sup>2</sup>, оцените время, которое потребуется для удаления изолированной поры диаметром  $10$  мкм из большого блока стекла путем спекания при температуре  $800^\circ C$ .

8.10. Порошковая заготовка из ZnO состоит из частиц со средним размером 3 мкм. Предполагая, что уплотнение происходит по механизму объемной диффузии с энергией активации 250 кДж/моль, оцените коэффициент, на который изменится скорость уплотнения, если:

- а. Размер частиц уменьшится до 0,3 мкм.
  - б. Заготовка подвергнется горячему прессованию под давлением 40 МПа.
  - в. Температура спекания повысится с 1000 до 1200 °С.
- Удельная поверхностная энергия ZnO может быть принята равной 1 Дж/м<sup>2</sup>.

8.11. Оксид цинка имеет довольно высокое значение давления насыщенных паров в области температур, традиционно используемых при спекании и лежащих выше половины температуры его плавления, поэтому огрубление микроструктуры, вызванное диффузией через газовую фазу, может снизить скорость уплотнения. Обсудите, каким образом изменения размера частиц, приложенного давления и температуры, описанные в задаче 8.10, повлияют на скорость диффузии через газовую фазу.

8.12. Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного MgO, средний двугранный угол составляет приблизительно 120°. Предполагая, что коэффициент интенсификации напряжений  $\phi$  задается уравнением (8.89), определите значение параметра  $\alpha$  в уравнении (8.89), используя значения для  $\phi$ , приведенные на рисунке 8.29.

8.13. Объясните значение термина *напряжение спекания*. Кратко опишите методы, которые могут быть использованы для измерения напряжения спекания, указав принципы, на которых основан каждый метод, а также преимущества и недостатки каждого метода.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 8

1. Frenkel, J. J. Phys. (Moscow). 1945, Vol. 5, 385.
2. Uhlmann, D. R.; Klein, L. C.; Hopper, R. W. In The Moon; Reidel, D. ed.; : Dordrecht, Holland, 1975, pp. 277–284.
3. Johnson, D. L. J. Appl. Phys. 1969, Vol. 40, 192.
4. Shaler, A. J. Metals Trans. 1949, Vol. 185, 796.
5. Herring, C. J. Appl. Phys. 1950, Vol. 21, 301.
6. Rhines, F. N.; DeHoff, R. T. Mater. Sci. Res. 1984, Vol. 16, 49.
7. Kuczynski, G. C. Z. Metallkunde. 1976, Vol. 67, 606.
8. Song, H.; Coble, R. L.; Brook, R. J. Mater. Sci. Res. 1984, Vol. 16, 63.
9. Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. Proc. Roy. Soc. A. 1971, Vol. 324, 301.
10. Coble, R. L. J. Appl. Phys. 1961, Vol. 32, 787; 1961, Vol. 32, 793.
11. Kuczynski, G. C. Trans. AIME. 1949, Vol. 185, 169.
12. Kingery, W. D.; Berg, M. J. Appl. Phys. 1955, Vol. 26, 1206.
13. Coble, R. L. J. Am. Ceram. Soc. 1958, Vol. 41, 55.
14. Johnson, D. L.; Cutler, I. B. J. Am. Ceram. Soc. 1963, Vol. 46, 541.
15. Coblenz, W. S.; Dynys, J. M.; Cannon, R. M.; Coble, R. L. Mater. Sci. Res. 1980, Vol. 13, 141.
16. Kuczynski, G. C. J. Appl. Phys. 1949, Vol. 20, 1160.
17. Coble, R. L. J. Am. Ceram. Soc. 1973, Vol. 56, 461.
18. Swinkels, F. B.; Ashby, M. F. Powder Metall. 1980, Vol. 23, 1.
19. Johnson, D. L. J. Am. Ceram. Soc. 1970, Vol. 53, 574.
20. Beere', W. Acta Metall. 1979, Vol. 23, 131; 1979, Vol. 23, 139.
21. Scherer, G. W. J. Am. Ceram. Soc. 1977, Vol. 60, 236; 1977, Vol. 60, 243; 1984, Vol. 67, 709.
22. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. Sol-Gel Science; Academic: New York, 1990, Chap. 11.

23. Scherer, G. W.; Bachman, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1977, Vol. 60, 239.
24. Coleman, S.; Beere, W. *Phil. Mag.* 1975, Vol. 31, 1403.
25. Mackenzie, J. K.; Shuttleworth, R. *Proc. Phys. Soc. (London)*. 1949, Vol. 62, 833.
26. Nicholls, F. A.; Mullins, W. W. *J. Appl. Phys.* 1965, Vol. 36, 1826.
27. Bross, P.; Exner, H. E. *Acta metall.* 1979, Vol. 27, 1013.
28. Johnson, D. L. *J. Appl. Phys.* 1969, Vol. 40, 192.
29. Svoboda, J.; Riedel, H. *Acta Metall. Mater.* 1995, Vol. 43, 1.
30. Ross, J. W.; Miller, W. A.; Weatherly, C. J. *J. Appl. Phys.* 1981, Vol. 52, 3884.
31. Jagota, A.; Dawson, P. R. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 2551; *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 173.
32. Martinez-Herrera, J. I.; Derby, J. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 78, 645.
33. Jagota, A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 2357.
34. Tikkanen, M. H.; Makiipirtti, S. A. *Int. J. Powder Metall.* 1965, Vol. 1, 15.
35. Ivensen, V. A. *Densification of Metal Powders During Sintering*; Consultants Bureau: New York, 1973.
36. Pejovnik, S.; Smolej, V.; Susnik, D.; Kolar, D. *Powder Metall. Int.* 1979, Vol. 11, 22.
37. Ashby, M. F. *Acta Metall.* 1974, Vol. 22, 275.
38. Swinkels, F. B.; Ashby, M. F. *Acta Metall.* 1981, Vol. 29, 259.
39. Coble, R. L. In *Sintering and Related Phenomena*; Kuczynski, G. C., Hooton, N. A., Gibbon, C. F. eds.; Gordon and Breach: New York, 1967, pp. 329–347.
40. Coble, R. L. *J. Appl. Phys.* 1970, Vol. 41, 4798.
41. Nabarro, F. R. N. In *Report of a Conference on the Strength of Solids*; Physical Society: London, 1948, p. 75.
42. Herring, C. J. *J. Appl. Phys.* 1950, Vol. 21, 437.
43. Coble, R. L. *J. Appl. Phys.* 1963, Vol. 34, 1679.
44. Harmer, M. P.; Brook, R. J. *J. Mater. Sci.* 1980, Vol. 15, 3017.
45. Beere, W. *J. Mater. Sci.* 1975, Vol. 10, 1434.
46. Vieira, J. M.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67, 245.
47. Helle, A. S.; Easterling, K. E.; Ashby, M. F. *Acta Metall.* 1985, Vol. 33, 2163.
48. Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* 1979, Vol. 34, 239.
49. Shima, S.; Oyane, M. *Int. J. Mech. Sci.* 1976, Vol. 18, 285.
50. Dutton, R. E.; Shamasundar, S.; Semiatin, S. L. *Metall. Mater. Trans. A.* 1995, Vol. 26, 2041.
51. De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 223.
52. Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, C-210.
53. Cannon, R. M.; Carter, W. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1550.
54. Gibbs, J. W. In *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs*; Dover Press: New York, 1961.
55. Gregg, R. A.; Rhines, F. N. *Metall. Trans.* 1973, Vol. 4, 1365.
56. Aigeltinger, A. *Int. J. Powder Metall. Powder Technol.* 1975, Vol. 11, 195.
57. De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *Rev. Sci. Instrum.* 1984, Vol. 55, 2007.
58. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 53.
59. Chu, M.-Y.; De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *Acta Metall.* 1989, Vol. 37, 1415.
60. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Chu, M.-Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 514.
61. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 707.
62. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C. *J. Mater. Sci.* 1987, Vol. 22, 4326.
63. Venkatachari, K. R.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 499.
64. Chu, M.-Y.; Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 1217.
65. Raj, R.; Ashby, M. F. *Acta Metall.* 1975, Vol. 23, 653.
66. Exner, H. E. *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*; 1979, Vol. 1, pp. 1–251.

## 9. РОСТ ЗЕРЕН. КОНТРОЛЬ МИКРОСТРУКТУРЫ

### 9.1. ВВЕДЕНИЕ

Как было отмечено в Главе 1, свойства, имеющие значение с точки зрения инженерных применений керамических материалов, существенно зависят от микроструктуры. Важными характеристиками микроструктуры являются форма и размер зерен, доля пор, их размер и пространственное распределение, а также наличие частиц второй фазы, их тип и пространственное распределение. Для большинства практических приложений термин «контроль микроструктуры» означает достижение как можно более высокой плотности, как можно меньшего размера зерен и как можно более однородной микроструктуры. Напомним, что на микроструктуру конечного изделия в значительной степени оказывает влияние структура исходной порошковой заготовки, которая, в свою очередь, сильно зависит от характеристик порошка и методов его формования. Однако, даже если формовка порошка была выполнена надлежащим образом (что бывает редко), при спекании необходимо принимать специальные меры для контроля микроструктуры.

Уплотнение порошка, состоящего из кристаллических частиц, обычно сопровождается *укрупнением* микроструктуры: средний размер зерен и пор становится больше. Процесс уплотнения был рассмотрен в Главе 8. В этой главе будет подробно рассмотрен процесс укрупнения и его взаимосвязь с процессом уплотнения.

Для получения базового представления о том, каким образом происходит рост зерен и как им можно управлять, рассмотрим плотное однофазное твердое тело, в котором отсутствуют эффекты, связанные с порами. В керамической технологии процесс роста зерен делится на два основных типа: нормальный и аномальный рост. При *нормальном* росте зерен их размеры и формы находятся в довольно узком диапазоне распределения, и, с учетом коэффициента пропорциональности, распределение размеров зерен на более поздних этапах процесса роста зерен аналогично распределению на более ранних этапах. *Аномальный* рост зерен характеризуется быстрым ростом крупных зерен за счет более мелких. Для прогнозирования кинетики нормального роста зерен были разработаны простые модели, но многие из них анализируют изолированную границу зерна или отдельное зерно и пренебрегают топологическими требованиями заполнения пространства. В последние годы важную роль в изучении особенностей процесса роста зерен стало играть компьютерное моделирование.

Процесс спекания пористых порошковых заготовок включает в себя взаимодействие пор и мигрирующих границ зерен. Общим подходом к изучению процесса эволюции микроструктуры является анализ изменения среднего размера зерен и пор с течением времени, но более широкое понимание процесса эволюции микроструктуры требует анализа изменения конфигурации сетки пор. Взаимодействие между изолированными порами сферической формы и границами зерен может быть проанализировано с помощью простых моделей, и поскольку рост зерен наиболее ярко выражен на заключительной стадии спекания, то такое взаимодействие играет определяющую роль в процессе уплотнения спекаемой заготовки. Для достижения высокой плотности необходимо предотвратить отрыв границ зерен от пор (отрыв границ от пор является предпосылкой для аномального роста зерен в пористых твердых телах). Процесс укрупнения, происходящий на ранних стадиях спекания, оказывает влияние на эволюцию микроструктуры на более поздних стадиях, поэтому изучение процесса укрупнения в пористых телах также важно.

Уплотнение и укрупнение являются сложными процессами, и подробный теоретический анализ взаимодействия этих двух процессов дает лишь некоторые уточнения и не представляет интереса с практической точки зрения. Простой анализ показывает, что достижение в спеченном изделии высокой плотности с заданным размером зерен возможно при условии снижения скорости роста зерен и/или увеличения скорости уплотнения. Подходы к получению керамических материалов, удовлетворяющие одному или нескольким указанным выше условиям, включают использование легирующих добавок; мелких, инертных частиц второй фазы; формирование однородной упаковки мелких частиц с узким распределением по размерам; проведение спекания под действием внешнего приложенного давления; использование высоких скоростей нагрева; внесение частиц вторых фаз, образующих в процессе спекания жидкую фазу.

## 9.2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА РОСТА ЗЕРЕН

Прежде чем переходить к рассмотрению деталей процесса роста зерен в плотных и пористых керамиках, рассмотрим общие понятия и характеристики, связанные с процессом роста зерен.

### 9.2.1. Рост зерен и укрупнение

*Рост зерен* – это термин, используемый для описания увеличения размера зерна однофазного твердого тела или увеличения размера зерна матрицы твердого тела, содержащего частицы второй фазы. При достаточно высоких температурах рост зерен наблюдается как в плотных, так и в пористых поликристаллических твердых телах. Согласно закону сохранения массы сумма размеров отдельных зерен должна оставаться постоянной, поэтому увеличение среднего размера зерна сопровождается исчезновением некоторых зерен, обычно более мелких. В пористых твердых телах зерна и поры увеличиваются в размерах, а их количество уменьшается. Из-за активного взаимодействия зерен и пор, процесс эволюции микроструктуры в пористых твердых телах является существенно более сложным, чем в плотных твердых телах. Термин *укрупнение* часто используется для описания процесса роста зерен, сопровождаемого процессом роста пор.

### 9.2.2. Механизм роста зерен

В общепринятой концепции граница зерна рассматривается как область с нарушенным дальним порядком, расположенная между двумя кристаллическими областями (зернами), как это показано на рисунке 9.1. С помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что толщина зернограницной области составляет 0,5-1 нм. Рост зерна происходит, когда атомы (или ионы) диффундируют на расстояние, не превышающее одного межатомного расстояния, то есть переходят с одной стороны границы на другую сторону, занимая новое положение в кристаллической решетке, в результате чего одно зерно растет за счет другого. Атомы перемещаются в направлении от выпуклой поверхности границы зерна к вогнутой легче, чем в обратном направлении, поскольку химический потенциал атомов, находящихся под выпуклой поверхностью выше, чем у атомов, находящихся под вогнутой поверхностью (см. Главу 7). Результатом наличия такого потока атомов является движение границы зерна по направлению к центру ее кривизны (рисунок 9.2).

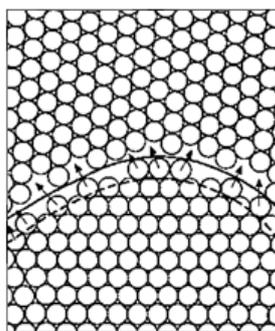


Рисунок 9.1. Схематическое изображение границы зерен. Граница движется вниз по мере того, как атомы перемещаются с выпуклой стороны границы на вогнутую

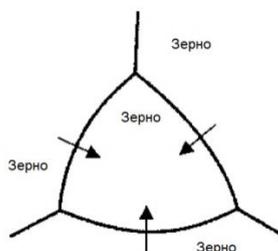


Рисунок 9.2. Движение границы зерна по направлению к центру ее кривизны

### 9.2.3. Движущая сила роста зерен

Атомы, расположенные на границе зерна имеют более высокую энергию, по сравнению с атомами, расположенными в объеме кристаллической решетки, поэтому граница зерна характеризуется удельной энергией (обозначаемой в этой книге как  $\gamma_{gb}$ ), обычно составляющей порядка 0,2-1,0 Дж/м<sup>2</sup>. Движущей силой роста зерен является снижение свободной энергии, сопровождаемое уменьшением общей площади границ зерен.

### 9.2.4. Нормальный и аномальный рост зерен

Как уже упоминалось выше процесс роста зерен в керамике обычно разделяют на два типа: (1) *нормальный* и (2) *аномальный*, также называемый вторичной рекристаллизацией (в случае металлов). При нормальном росте средний размер зерен увеличивается, но сохраняется узкое распределение зерен по размерам и формам, поэтому в процессе спекания характер распределения зерен по размерам изменяется не сильно (рисунок 9.3а). Таким образом, характер распределения зерен по размерам является инвариантным во времени, и иногда описывается как распределение, обладающее свойством *самоподобия*. При аномальном росте зерен несколько крупных зерен растут быстрее, чем окружающие их мелкие зерна, составляющие основную матрицу. В этом случае характер распределения зерен по размерам может существенно измениться – может появиться бимодальное распределение (рисунок 9.3б), так что свойство инвариантности во времени распределения зерен по размерам утрачивается. При дальнейшем развитии процесса аномального роста, крупные зерна могут сформировать новую матрицу, в результате чего может вновь проявиться нормальный характер распределения зерен по размерам.

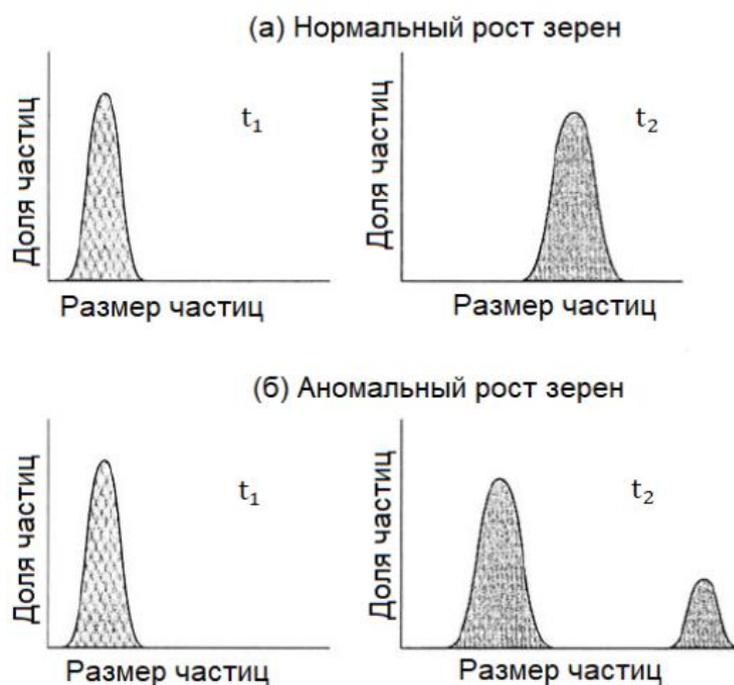


Рисунок 9.3. Для исходной микроструктуры, обладающей мономодальным распределением зерен по размерам: (а) нормальный рост зерен приводит к увеличению среднего размера зерна, в то время как распределение зерен по размерам остается практически самоподобным; (б) аномальный рост зерен характеризуется быстрым ростом нескольких крупных зерен за счет окружающих их зерен меньшего размера и может привести к появлению бимодального распределения зерен по размерам

Рост зерен в *пористой* керамике также может быть нормальным и аномальным, но в этом случае необходимо учитывать взаимодействие зерен и пор. Так, нормальный рост зерен в пористой керамике характеризуется еще и тем, что поры остаются на границах зерен. Отрыв границ зерен от пор, в результате которого поры остаются внутри зерен, обычно указывает на аномальный рост. В большинстве случаев микроструктура керамик характеризуется практически *равноосной* формой зерен, однако иногда нормальный или аномальный рост зерен происходит анизотропно, приводя к формированию вытянутых или пластиноподобных зерен. В этом случае рост зерен называется *анизотропным*.

На рисунке 9.4 приведены примеры нормального и аномального роста зерен для плотной и пористой керамики. Плотная структура  $Al_2O_3$  с нормальным распределением зерен по размерам приведена на рисунке 9.4а. При нагреве такой структуры может начаться процесс аномального роста нескольких зерен (рисунок 9.4б), которые впоследствии будут быстро расти, поглощая более мелкие зерна. На рисунке 9.4в показано сочетание нормального и аномального роста зерен в никель-цинковом феррите. Для пор, расположенных глубоко внутри большого зерна при аномальном росте (на рисунке слева), характерен большой диффузионный путь до границы зерна. Как будет показано ниже, такие поры трудно удалить, поэтому они ограничивают достижение высокой плотности при спекании. Для сравнения, поры, расположенные на рисунке справа, находятся на границах зерен, поэтому их легче удалить во время спекания из-за коротких диффузионных путей. На рисунке 9.4г приведена микроструктура образца  $Al_2O_3$ , после аномального роста зерен.

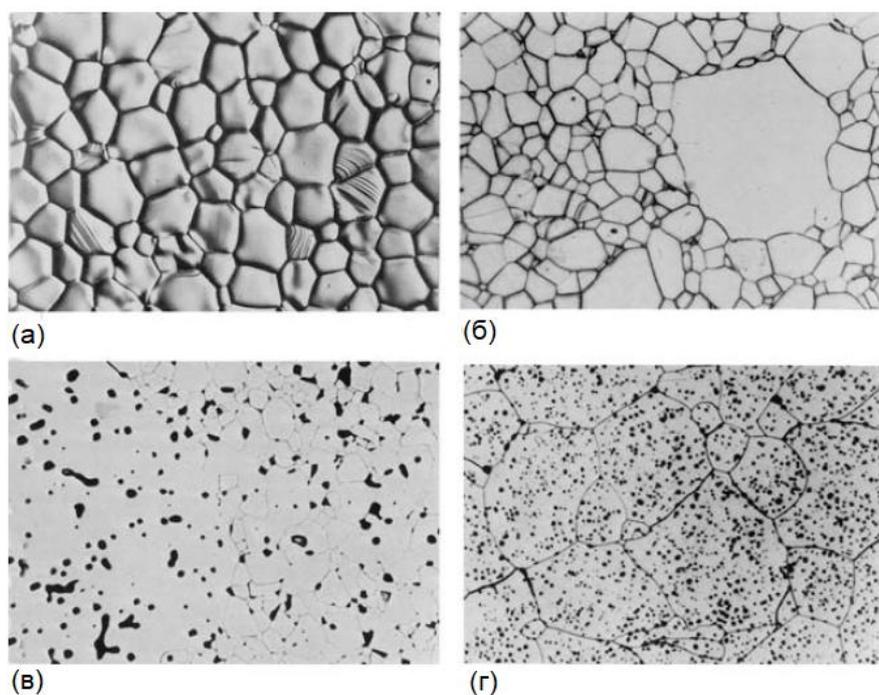


Рисунок 9.4. Изображение микроструктуры, демонстрирующее (а) нормальное распределение зерен в оксиде алюминия [1], (б) начало аномального роста зерен в оксиде алюминия [1], (в) нормальный и аномальный рост зерен в пористом никель-цинковом феррите [2], и (г) оксид алюминия после аномального роста зерен [2]

## 9.2.5. Важность контроля роста зерен

Контроль роста зерен во время спекания является одним из наиболее важных аспектов процесса изготовления керамики по двум основным причинам. Во-первых, многие эксплуатационные свойства керамик зависят от размера зерен, поэтому контроль роста зерен напрямую связан с достижением желаемых свойств. Во-вторых, рост зерен увеличивает диффузионный путь массопереноса, тем самым снижая скорость уплотнения, поэтому контроль роста зерен является важным подходом к достижению требуемой высокой плотности.

### 9.2.5.1. Влияние размера зерна на свойства

Лишь немногие свойства материала не зависят от величины размера зерен. Тема зависимости свойств материала от величины размера зерен подробно освещена во многих статьях и обзорах, включая известную работу Кингери и др. [3]. Как правило, большинство свойств повышается при уменьшении размера зерен, заметным исключением здесь является сопротивление ползучести, возрастающее при увеличении размера зерен. Например, прочность на изгиб многих керамик возрастает с уменьшением размера зерна пропорционально  $1/G^{1/2}$ . Размер зерен также влияет на широкий спектр электрических и магнитных характеристик материалов, и именно в этой области контроль роста зерен является наиболее эффективным способом получения керамик, обладающих свойствами, удовлетворяющими широкому кругу применений. Например, электрическая прочность варисторов ZnO, используемых в ограничителях перенапряжений, возрастает с уменьшением размера зерна пропорционально  $1/G$ , а диэлектрическая проницаемость конденсаторов из BaTiO<sub>3</sub> возрастает при уменьшении размера зерна до  $\sim 1$  мкм.

### 9.2.5.2. Достижение высокой плотности

Как было показано в Главе 8, уплотнение при спекании происходит за счет появления потока вещества, направленного от границ зерен (источника) к порам (стокам). Для спекания, контролируемого диффузионным механизмом массопереноса, зависимость скорости уплотнения от величины размера зерна  $G$  может быть записана в виде:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{K}{G^m}, \quad (9.1)$$

где  $K$  – константа, зависящая от температуры, а показатель степени  $m = 3$  для объемной диффузии и  $m = 4$  для зернограничной диффузии.

Быстрое уплотнение требует, чтобы диффузионный путь между источником вещества и стоком оставался небольшим, то есть размер зерен должен оставаться маленьким (рисунок 9.5а). Согласно уравнению (9.1), быстрый рост зерен вызывает резкое снижение скорости уплотнения, поэтому для достижения требуемой плотности необходимо использовать длительные времена спекания, что в свою очередь повышает вероятность аномального роста зерен. При аномальном росте поры оказываются запертыми внутри зерен. Такие поры трудно или почти невозможно удалить, поскольку диффузионный путь становится больше (рисунок 9.5б). Таким образом достижение высокой плотности требует контроля нормального роста зерен и предотвращения аномального роста.

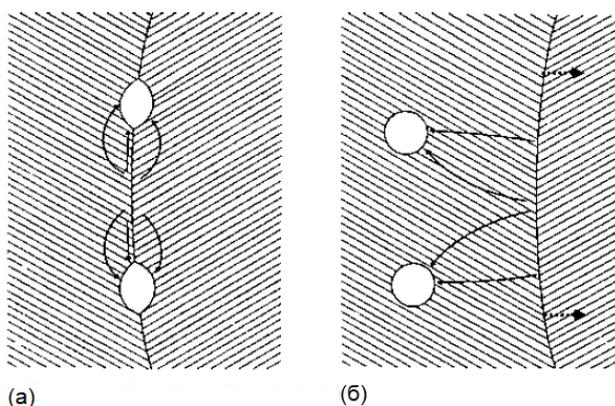


Рисунок 9.5. (а) Механизмы уплотнения для случая, когда поры расположены на границе зерен. Стрелки указывают диффузионный путь атомов. (б) Механизмы уплотнения для случая, когда поры отделены от границы зерен. Сплошные стрелки указывают диффузионный путь атомов, а пунктирные стрелки указывают направление миграции границ [1]

### 9.3. ОСТВАЛЬДОВСКОЕ СОЗРЕВАНИЕ: ТЕОРИЯ ЛИВШИЦА-СЛЕЗОВА-ВАГНЕРА (ЛСВ)

Оствальдовское созревание относится к процессу укрупнения частиц, находящихся в твердой или жидкой среде. Его значимость для контроля микроструктуры заключается в том, что многие особенности роста зерен и пор при спекании являются общими с точки зрения процесса Оствальдовского созревания. Рассмотрим систему, состоящую из дисперсных сферических частиц различных размеров, находящихся в среде, в которой частицы обладают некоторой растворимостью (рисунок 9.6). В Главе 7 было показано, что

химический потенциал атомов, расположенных под поверхностью сферы радиуса  $a$  задается следующим выражением:

$$\mu = \mu_0 + \frac{2\gamma\Omega}{a}, \quad (9.2)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал атомов под плоской поверхностью,  $\gamma$  – удельная энергия границы раздела между сферой и средой, а  $\Omega$  – атомный объем.

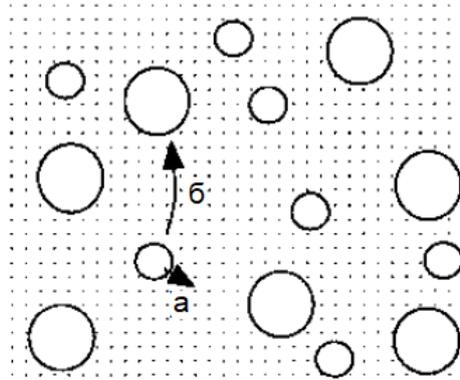


Рисунок 9.6. Укрупнение частиц за счет переноса вещества от мелких частиц к более крупным. Два независимых механизма могут контролировать скорость укрупнения: (а) реакция на границе раздела между частицами и окружающих их средой и (б) диффузия атомов частиц через среду

Из-за более высокого химического потенциала атомы, находящиеся под поверхностью сферы, обладают большей растворимостью в окружающей среде, по сравнению с атомами, находящимися под плоской поверхностью. Используя связь между химическим потенциалом и концентрацией (уравнение (7.67)) и предположив то, что растворы идеальны, можно записать:

$$kT \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \mu - \mu_0 = \frac{2\gamma\Omega}{a}, \quad (9.3)$$

где  $C$  – концентрация растворенного вещества вокруг частицы радиуса  $a$ ,  $C_0$  – концентрация над плоской поверхностью,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура

Если  $\Delta C = C - C_0$  мало, то  $\ln(C/C_0) \approx \Delta C/C_0$  и уравнение (9.3) приобретает вид:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{2\gamma\Omega}{kTa}. \quad (9.4)$$

Более высокая концентрация растворенного вещества в окружающей среде в области частиц с меньшим радиусом приводит к появлению потока вещества, направленного от частиц с меньшим радиусом к частицам с большим радиусом. Рассматриваемая система дисперсных частиц укрупняется в результате процесса, при котором мелкие частицы растворяются, а большие растут. Этот тип процесса укрупнения называют *Оствальдовским созреванием*, в честь исследования, выполненного Оствальдом приблизительно в 1900 году. Движущей силой процесса укрупнения является стремление системы понизить площадь межфазной границы, разделяющей дисперсные частицы и окружающую их среду.

### 9.3.1. Теория ЛСВ

Основная теория Оствальдовского созревания была разработана независимо друг от друга Гринвудом [4], Вагнером [5] и Лифшицем и Слезовым [6]. Ее часто называют теорией ЛСВ. Рассматриваемая в теории ЛСВ идеализированная система на протяжении всего процесса укрупнения должна удовлетворять трем условиям:

1. Скорость роста частиц пропорциональна потоку атомов, приходящих на поверхность частиц.
2. Распределение частиц по размерам является непрерывным.
3. Выполняется закон сохранения массы, при котором общий объем (масса) частиц остается неизменным.

Также существует ряд допущений, таких как: (1) частицы и окружающая среда являются изотропными, (2) частицы имеют сферическую форму, (3) количество частиц достаточно велико, чтобы распределение их радиусов можно было представить в виде непрерывной функции, (4) концентрация растворенного вещества вблизи поверхности частиц определяется только радиусом самих частиц, (5) зарождением и слиянием частиц можно пренебречь, и (6) общий объем системы бесконечен.

Как было показано на рисунке 9.6, скорость роста частиц может контролироваться двумя различными механизмами. В первом случае, самым медленным процессом является процесс растворения частиц в окружающей их среде или процесс осаждения растворенных атомов на поверхность частиц. В этом случае процесс Оствальдовского созревания контролируется *реакцией на границе раздела фаз*. Во втором случае, самым медленным процессом является диффузия атомов растворенных частиц через среду. В этом случае Оствальдовское созревание контролируется *диффузией*.

### 9.3.2. Оствальдовское созревание, контролируемое реакцией на границе раздела фаз

В своем анализе Вагнер предположил, что скорость переноса атомов пропорциональна разности концентрации растворенного вещества вблизи частицы радиуса  $a$ , определяемой уравнением (9.4), и средней концентрации растворенного вещества  $C^*$ . Средняя концентрация определяется как концентрация, находящаяся в равновесии с частицей радиуса  $a^*$  – частицей, размер которой не увеличивается и не уменьшается. Также предполагается, что изменением  $C^*$  с увеличением  $a^*$  можно пренебречь. Скорость изменения радиуса частицы можно записать как:

$$\frac{da}{dt} = -\alpha_T \Omega (C_a - C^*), \quad (9.5)$$

где  $\alpha_T$  – константа переноса, а отрицательный знак включен для того, чтобы показать, что для мелких частиц значение  $(C_a - C^*)$  положительно, но радиус  $a$  уменьшается со временем.

Если общий объем частиц постоянен, то:

$$4\pi \sum_i a_i^2 \frac{da_i}{dt} = 0, \quad (9.6)$$

где суммирование ведется по всем частицам в системе.

Переписав уравнение (9.5) в следующем виде:

$$\frac{da}{dt} = \alpha_T \Omega [(C^* - C_0) - (C_a - C_0)], \quad (9.7)$$

и, подставляя (9.7) в (9.6), получим:

$$\sum_i a_i^2 (C^* - C_0) = \sum_i a_i^2 (C_{a_i} - C_0). \quad (9.8)$$

Приняв, что  $(C_{a_i} - C_0) = \Delta C$ , и, используя уравнение (9.4) для вычисления  $\Delta C$ , перепишем уравнение (9.8) в следующем виде:

$$C^* - C_0 = \frac{2\gamma\Omega C_0}{kT} \left( \frac{\sum a_i}{\sum a_i^2} \right). \quad (9.9)$$

Подстановка (9.9) в (9.7) дает:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2\alpha_T \gamma \Omega^2 C_0}{kT} \left( \frac{\sum a_i}{\sum a_i^2} - \frac{1}{a} \right). \quad (9.10)$$

Если принять  $a^* = (\sum a_i^2) / (\sum a_i)$ , то уравнение (9.10) может быть записано в виде:

$$\frac{da}{dt} = \frac{2\alpha_T \gamma \Omega^2 C_0}{kT} \left( \frac{1}{a^*} - \frac{1}{a} \right). \quad (9.11)$$

Согласно уравнению (9.11), скорость изменения радиуса частиц пропорциональна разнице между кривизной критической частицы ( $a^*$ ) и кривизной фактических частиц ( $a$ ).

Эволюция системы частиц описывается функцией распределения  $f(a, t)$ , такой что величина  $f(a, t)da$  представляет собой долю частиц, имеющих радиус, лежащий в интервале от  $a$  до  $a + da$ . Функция распределения должна удовлетворять уравнению непрерывности, следовательно:

$$\frac{df}{dt} + \frac{d}{da} \left[ f \left( \frac{da}{dt} \right) \right] = 0. \quad (9.12)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (9.11) и (9.12) показывает, что спустя некоторое количество времени процесс Оствальдовского созревания переходит в установившийся (стационарный) режим, так что распределение частиц по размерам остается неизменным во времени. Если радиус частиц выразить через приведенный размер  $s = a/a^*$ , то функция распределения примет следующий вид [5]:

$$f(s, t) \begin{cases} \approx s \left( \frac{2}{2-s} \right)^5 \exp \left( \frac{-3s}{2-s} \right) & \text{для } 0 < s < 2 \\ = 0 & \text{для } s > 2 \end{cases}. \quad (9.13)$$

Это асимптотическое распределение не зависит от распределения частиц в начальный момент процесса укрупнения. В этом распределении средний радиус  $\bar{a}$ , принимаемый за среднеарифметический радиус, задается как  $\bar{a} = (8/9) a^*$ , а максимальный радиус частицы равен  $2a^*$ . Функция распределения  $f$  приведена на рисунке 9.7.

Критический радиус в этом режиме установившегося (стационарного) укрупнения увеличивается в соответствии со следующим выражением:

$$(a^*)^2 - (a_0^*)^2 = \left( \frac{\alpha_T \gamma \Omega^2 C_0}{kT} \right) t. \quad (9.14)$$

### 9.3.3. Оствальдовское созревание, контролируемое диффузией

Ход решения задачи о скорости роста частиц при Оствальдовском созревании, контролируемом диффузией, аналогичен описанному выше ходу решения для процесса созревания, контролируемого реакцией на границе раздела фаз. Скорость изменения радиуса частицы, приравненная к диффузионному потоку к поверхности частицы, равна:

$$\frac{da}{dt} = -D\Omega \frac{dC}{da}, \quad (9.15)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии для атомов растворенного в среде вещества.

Для разбавленной системы частиц, уравнение (9.15) можно записать как:

$$\frac{da}{dt} = D\Omega \frac{C^* - C_a}{a} = \frac{2DC_0\gamma\Omega^2}{kTa} \left( \frac{1}{a^*} - \frac{1}{a} \right). \quad (9.16)$$

Решение системы дифференциальных уравнений (9.12) и (9.16) дает следующую функцию распределения для установившегося (стационарного) процесса созревания [5]:

$$f(s, t) \begin{cases} \approx S^2 \left( \frac{3}{3+S} \right)^{\frac{7}{5}} \left( \frac{\frac{3}{2}}{\frac{3}{2}-S} \right)^{\frac{11}{3}} \exp\left( \frac{-S}{\frac{3}{2}-S} \right) & \text{для } 0 < S < 3/2 \\ = 0 & \text{для } S > \frac{3}{2} \end{cases}. \quad (9.17)$$

Функция распределения также не зависит от распределения частиц в начальный момент процесса укрупнения, но средний радиус  $\bar{a}$  теперь равен  $a^*$ , а максимальный радиус частиц равен  $3a^*/2$ . На рисунке 9.7 приведено сравнение функций распределения частиц по размерам для случая Оствальдовского созревания, контролируемого реакцией на границе раздела фаз и случая, контролируемого диффузией. В случае, если процесс Оствальдовского созревания контролируется диффузией, критический (или средний радиус) в установившемся (стационарном) режиме увеличивается как:

$$(a^*)^3 - (a_0^*)^3 = \left( \frac{8DC_0\gamma\Omega^2}{9kT} \right) t. \quad (9.18)$$

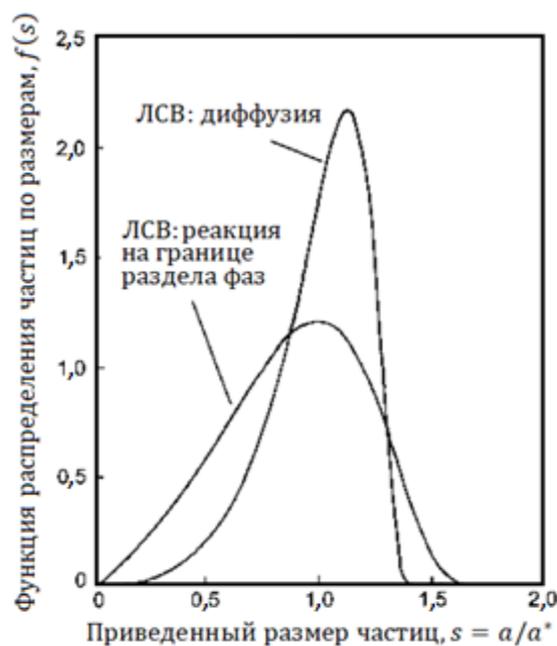


Рисунок 9.7. Функция распределения частиц по размерам, построенная в зависимости от приведенного размера частиц для случаев Оствальдовского созревания, контролируемых реакцией на границе раздела фаз или диффузией

### 9.3.4. Модификация теории ЛСВ

Несмотря на идеализацию модели и набор ограничивающих предположений, теория ЛСВ дает исключительно удачное описание многим из наблюдаемых процессов укрупнения микроструктуры. Однако при диффузионно-контролируемом укрупнении реальные системы демонстрируют более широкое и более симметричное распределение частиц по размерам. Более того, в то время как средний размер частиц увеличивается в соответствии с предсказанной зависимостью  $\sim t^{1/3}$ , коэффициент пропорциональности ( $8DC_0\gamma\Omega^2/9kT$ ) обычно отличается от значения, предсказанного теорией ЛСВ. Для случая чисто реакционно-контролируемого укрупнения, являющегося строго поверхностным явлением, процесс роста частиц не должен зависеть от их объемной доли до тех пор, пока частицы не соприкасаются. С другой стороны, в случае диффузионно-контролируемого укрупнения, необходимо учитывать взаимодействие диффузионных полей соседних частиц. В этой связи было предпринято несколько попыток включить в теорию ЛСВ эффекты, связанные с различной объемной долей частиц [7].

Модификация теории ЛСВ, направленная на учет влияния объемной доли частиц была проведена Арделлом [8], предположившим, что случайное пространственное расположение частиц разного размера может быть связано через длину свободного пробега (при диффузии), являющуюся функцией объемной доли частиц. Результаты показали, что с увеличением объемной доли частиц величина коэффициента пропорциональности увеличивается, а функция распределения частиц по размерам становится шире. Однако размер частиц увеличивается  $\sim t^{1/3}$  при любых значениях объемной доли частиц. На рисунке 9.8 приведено прогнозируемое распределение частиц по размерам для нескольких значений объемной доли  $\phi$ . В случае, когда  $\phi = 0$  результаты сводятся к результатам теории ЛСВ, но при  $\phi = 1$  функция распределения становится формально идентичной функции ЛСВ для *реакционно-контролируемого укрупнения*.

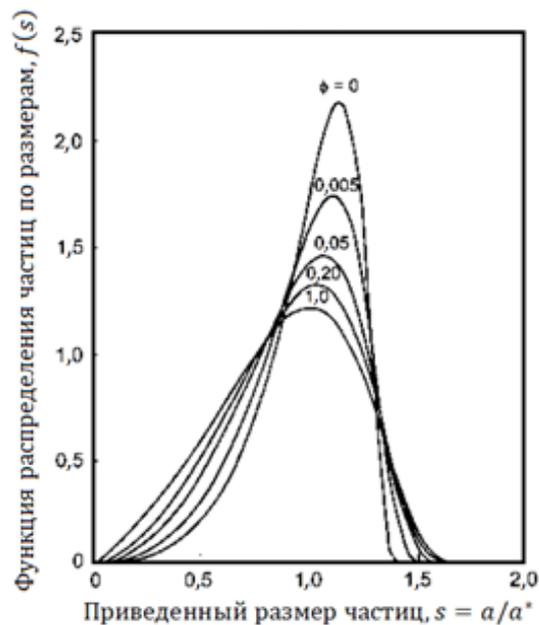


Рисунок 9.8. Зависимость распределения частиц по размерам от приведенного размера для различных значений объемной доли частиц (диффузионно-контролируемое Оствальдовское созревание) [8]

Модификации теории ЛСВ также были сделаны Дэвисом и др. [9], изучавшим влияние образования контакта между частицами, и Брейлсфордом и Винблаттом [10], рассматривавшими частицу, встроенную в случайный массив частиц различных размеров. Обе модификации показывают, что размер частиц увеличивается  $\sim t^{1/3}$  и сводятся к результатам ЛСВ при нулевой объемной доле. Анализ Дэвиса и др. [9] показывает, что коэффициент пропорциональности увеличивается в результате появления контакта между частицами, а с увеличением их объемной доли функция распределения становится более симметричной и широкой. По сравнению с результатами Арделла и Дэвиса и др. результаты Брейлсфорда и Винблатта показывают меньшее увеличение ширины распределения частиц по размерам. Модификации Дэвиса и др. и Брейлсфорда и Винблатта согласуются с большинством экспериментальных данных.

### 9.3.5. Зависящее от времени Оствальдовское созревание

Теория ЛСВ и ее модификации, описанные в предыдущем разделе, применимы в приближении бесконечно большого времени (иногда называемом *стационарным режимом*), при котором функция распределения частиц по размерам инвариантна во времени. До этого момента функция распределения зависит от времени, и переход к стационарному (установившемуся) режиму представляет собой интересную задачу, рассмотренную Эномото и др. [11]. Гауссово распределением размеров частиц задано следующим выражением:

$$Y(a) = a^2 \exp\left(-\frac{(a - a_m)^2}{2a_w^2}\right), \quad (9.19)$$

где параметры  $a_m$  и  $a_w$  приблизительно соответствуют положению максимума и ширины распределения, соответственно.

Для таких частиц Эномото выбрал распределения с изменяющимися значениями  $a_m$  и  $a_w$  (рисунок 9.9а) и проанализировал изменения свойств распределения со временем. Результаты показывают, что для систем с широким распределением стандартное

отклонение распределения уменьшается до характерного установившегося значения, в то время как для систем с узким распределением стандартное отклонение увеличивается до установившегося значения (рисунок 9.9б). Такой результат может быть интерпретирован следующим образом: переход к стационарному (установившемуся) режиму является движущей силой изменения характера распределения частиц по размерам.

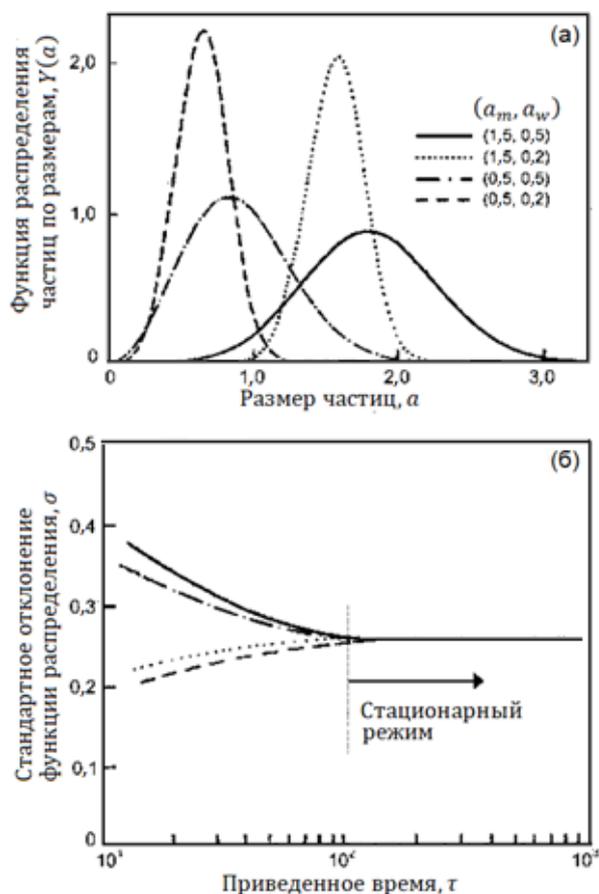


Рисунок 9.9. Влияние начального распределения частиц по размерам, показанного на рисунке (а), на временную зависимость величины стандартного отклонения функции распределения (б) [11]

#### 9.4. ТРЕБОВАНИЯ К ТОПОЛОГИИ И ВЕЛИЧИНЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА

Плотное поликристаллическое твердое тело состоит из заполняющего некоторое пространство массива зерен. Многие теории, описывающие рост зерен, анализируют только поверхностное натяжение изолированной границы зерна или единичного (изолированного) зерна, однако, как было выяснено Смитом [12], при росте зерен должны выполняться определенные топологические требования к заполнению пространства и определенные требования к равновесию поверхностного натяжения границы раздела в некоторой локальной области. Рассмотрим поперечное сечение плотного поликристаллического твердого тела (рисунок 9.10). Структура состоит из вершин многоугольников, соединенных между собой ребрами (также называемых сторонами), а ребра, в свою очередь, ограничивают грани. При условии, что грани на бесконечности не учитываются, количество граней  $F$ , ребер  $E$  и вершин  $V$  подчиняется уравнению Эйлера:

$$F - E + V = 1. \quad (9.20)$$

Для стабильных топологических структур, то есть таких, для которых топологические особенности не изменяются при небольших деформациях, число ребер, пересекающихся в вершине, равно 3. Для случая изотропной зернограничной энергии (когда  $\gamma_{gb}$  одинакова для всех границ зерен) условию равновесия поверхностного напряжения в точке пересечения границ зерен (ребер) удовлетворяет их пересечение под углом, равным  $120^\circ$ . Рассмотрим многоугольники, стороны которых пересекаются под углом  $120^\circ$ . Если принять  $N$  за число сторон, то при таких условиях шестиугольник ( $N = 6$ ) имеет плоские стороны, тогда как многоугольник с  $N > 6$  имеет вогнутые стороны, а с  $N < 6$  – выпуклые (рисунок 9.11). Поскольку граница зерна мигрирует в направлении к центру кривизны поверхности границы, то зерна с  $N > 6$  имеют тенденцию к росту, а зерна с  $N < 6$  – к уменьшению размера.

В трехмерном случае грани ограничивают ячейки, и при условии, что бесконечно удаленная ячейка не учитывается, получим:

$$F - E + V - C = 1. \quad (9.21)$$

где  $C$  – число ячеек.

Если предположить, что изотропная поверхностная энергия требует равновесия поверхностного напряжения, то грани пересекаются по три под углами  $120^\circ$ , образуя линии, пересекающиеся по четыре под углами  $109,5^\circ$ . Это соответствует значению угла, образованного прямыми линиями, соединяющими вершины правильного тетраэдра. Ни один правильный многогранник с плоскими гранями не имеет угла между своими гранями, в точности равного  $109,5^\circ$ . Наиболее близкое значение угла для правильных многогранников с плоскими гранями достигается при заполнении пространства тетраэдрами, уложенными в объемно-центрированную кубическую упаковку (рисунок 9.12а). Но даже при такой структуре углы не в полной мере соответствуют значению  $109,5^\circ$  и грани принимают изогнутый вид, с целью обеспечения локального равновесия в вершинах. В действительности, зерна реальных материалов расположены в произвольном порядке и имеют различные размеры (рисунок 9.12б).

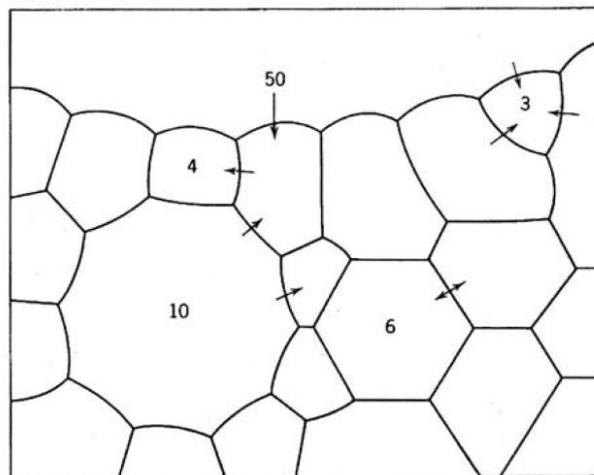


Рисунок 9.10. Схематическое двумерное изображение поперечного сечения плотного поликристаллического твердого тела. Кривизна поверхности границы зерна меняет знак по мере увеличения числа ребер (сторон) от  $< 6$  до  $> 6$ . Стрелки указывают направление миграции границы

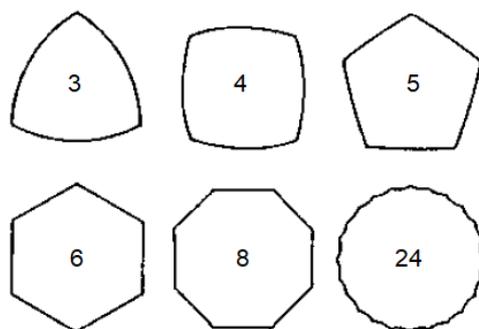


Рисунок 9.11. Многоугольники с изогнутыми сторонами, пересекающимися под углом  $120^\circ$

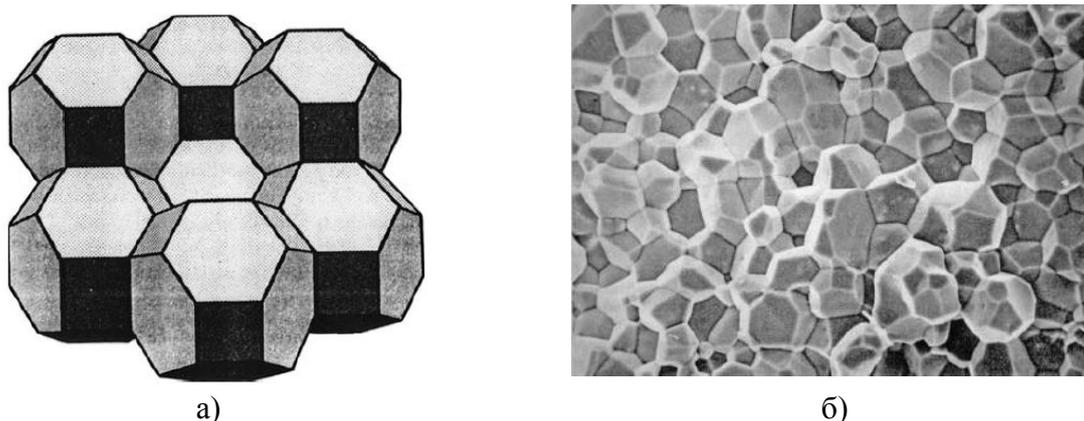


Рисунок 9.12. (а) Группа правильных тетрадекаэдров и (б) зерна в керамике ZnO

## 9.5. НОРМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В ПЛОТНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

С начала 1950-х годов теоретическому анализу нормального роста зерен в плотных поликристаллических твердых телах уделялось значительное внимание, и подробный обзор, посвященный этой теме приведен в работе [13]. Далее приведено описание основных подходов, оказавших ключевое влияние на развитие представлений о процессе роста зерен.

### 9.5.1. Модель Бурка и Тарнбалла

В одном из самых ранних анализов Бурк и Тарнбалл [14] моделировали процесс роста зерен как процесс, происходящий за счет переноса атомов через границу зерна, вызванный наличием *градиента давления*, направленного поперек границы. Более корректным было бы использование направленного поперек границы *градиента химического потенциала*. Бурк и Тарнбалл рассматривали изолированную область границы и предполагали, что полученное в ходе анализа уравнение роста зерен описывает некоторое среднее поведение всей системы. Кроме того, предполагалось, что энергия границы зерна  $\gamma_{gb}$  изотропна и не зависит от кристаллографической ориентации, а ширина границы зерна  $\delta_{gb}$  постоянна.

Если среднюю скорость миграции границы зерна  $v_b$  (иногда называемую *скоростью границы зерна*) принять приблизительно равной мгновенной скорости роста зерна, то можно записать:

$$v_b \approx \frac{dG}{dt}, \quad (9.22)$$

где  $G$  – средний размер зерна.

Также предполагается, что  $v_b$  может быть выражена произведением движущей силы миграции  $F_b$  и коэффициента подвижности  $M_b$ , то есть:

$$v_b = M_b F_b, \quad (9.23)$$

где величина коэффициента подвижности  $M_b$  отражает особенности механизма миграции.

Разность давлений на разных сторонах границы задается уравнением Юнга и Лапласа:

$$\Delta p = \gamma_{gb} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (9.24)$$

где  $\gamma_{gb}$  – удельная энергия границы зерна (энергия на единицу площади), а  $r_1$  и  $r_2$  – главные радиусы кривизны границы.

Предположив, что радиус границы пропорционален  $G$ , получим:

$$\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{\alpha}{G}, \quad (9.25)$$

где  $\alpha$  – геометрическая постоянная, зависящая от формы границы.

Принимая движущую силу диффузии атомов через границу равной градиенту химического потенциала, получим:

$$F_b = \frac{d\mu}{dx} = \frac{d}{dx} (\Omega \Delta p) = \frac{1}{\delta_{gb}} \frac{\Omega \gamma_{gb} \alpha}{G}, \quad (9.26)$$

где  $\Omega$  – атомный объем и  $dx = \delta_{gb}$  – ширина границы зерна.

Согласно уравнению (7.91), поток атомов, проходящих через границу равен:

$$J = \frac{D_a}{\Omega kT} \frac{d\mu}{dx} = \frac{D_a}{\Omega kT} \frac{\Omega \gamma_{gb} \alpha}{\delta_{gb} G}, \quad (9.27)$$

где  $D_a$  – коэффициент диффузии для потока атомов через границу зерна.

Тогда скорость миграции границы равна:

$$v_b \approx \frac{dG}{dt} = \Omega J = \frac{D_a}{kT} \frac{\Omega \gamma_{gb} \alpha}{\delta_{gb} G}. \quad (9.28)$$

Во многих методах анализа движущая сила миграции границы принимается равной отношению давлений на границе  $\alpha \gamma_{gb} / G$ , и  $v_b$  определяется согласно следующему выражению:

$$v_b \approx \frac{dG}{dt} = M_b \left( \frac{\alpha \gamma_{gb}}{G} \right). \quad (9.29)$$

Приравняв уравнения (9.28) и (9.29), получим выражение для  $M_b$ :

$$M_b = \frac{D_a}{kT} \left( \frac{\Omega}{\delta_{gb}} \right). \quad (9.30)$$

Проводя интегрирование уравнения (9.29), получим:

$$G^2 - G_0^2 = Kt, \quad (9.31)$$

где  $G_0$  – начальный размер зерна ( $G = G_0$  при  $t = 0$ ) и  $K$  – коэффициент, определяемый следующим образом:

$$K = 2\gamma_{gb}\alpha M_b. \quad (9.32)$$

Уравнение (9.31) представляет собой квадратичную зависимость, имеющую тот же вид, что и уравнение ЛСВ для реакционно-контролируемого Оствальдовского созревания (уравнение (9.14)). Коэффициент  $K$  имеет аррениусовскую зависимость от температуры  $T$ , представленную в виде  $K = K_0 \exp(-Q/RT)$ , где  $K_0$  – константа,  $R$  – газовая постоянная, а  $Q$  – энергия активации роста зерен.

Коэффициент подвижности границ зерен  $M_b$  зависит от коэффициента диффузии атомов, пересекающих границу чистого материала  $D_a$  и называется *внутренним* коэффициентом подвижности. Для твердого тела с ионным типом связи, в котором должны диффундировать как катионы, так и анионы,  $D_a$  представляет собой коэффициент диффузии самого медленного иона. Экспериментально определенные значения коэффициента подвижности границ зерен в керамиках редко бывают такими высокими, как значения, определяемые из уравнения (9.30). Как будет показано ниже, это связано с тем, что сегрегация атомов растворенных примесей, включения, поры и частицы второй фазы приводят к появлению силы, тормозящей миграцию границ.

### 9.5.2. Теории среднего поля

Следующий большой шаг в теоретическом анализе роста зерен был сделан Хиллертом [15]. Его подход заключался в рассмотрении изменения размера изолированного зерна, помещенного в среду, отражающую усредненное влияние всех зерен материала. Теории роста зерен, основанные на таком подходе, часто называются в литературе *теориями среднего поля*. Анализ Хиллerta стал первым успешным использованием ЛСВ-теории Оствальдовского созревания для описания процесса роста зерен. Хиллерт вывел следующее выражение для скорости роста зерен радиуса  $a$ :

$$\frac{da}{dt} = \alpha_1 \gamma_{gb} M_b \left( \frac{1}{a^*} - \frac{1}{a} \right), \quad (9.33)$$

где  $\alpha_1$  – геометрический коэффициент, равный 1/2 для двумерного случая (2D) и 1 для трехмерного случая (3D),  $a$  – радиус круга (2D) или сферы (3D), имеющей ту же площадь или объем, что и зерно,  $a^*$  – критический размер зерна, такой, что если  $a > a^*$ , то зерно будет расти, а если  $a < a^*$ , то зерно будет уменьшаться в размерах. Предполагается, что  $a^*$  связано со средним размером зерна в системе, но точное соотношение между ними выведено не было.

Уравнение (9.33) имеет тот же вид, что и уравнение ЛСВ (уравнение (9.11)) для скорости изменения радиуса частиц при Оствальдовском созревании, контролируемом реакцией на границе раздела фаз. Повторяя анализ уравнения ЛСВ, Хиллерт вывел уравнение для скорости изменения критического радиуса:

$$\frac{d(a^*)^2}{dt} = \left(\frac{1}{2}\right) \alpha_1 \gamma_{gb} M_b. \quad (9.34)$$

Если предположить, что множители в правой части этого уравнения постоянны во времени, то интегрирование уравнения приводит к квадратичной зависимости величины размера зерен от времени, похожей по виду на зависимость, полученную Бурком и Тарнбаллом. Хиллерт также вывел уравнение для распределения зерен по размерам во время роста в установившемся (стационарном) режиме:

$$f(s, t) = (2e)^\beta \frac{\beta s}{(2-s)^{2+\beta}} \exp\left(-\frac{2\beta}{2-s}\right), \quad (9.35)$$

где  $s$  – приведенный размер, равный  $a/a^*$ ,  $e$  – основание натурального логарифма (равное 2,718), и  $\beta = 2$  для двумерного случая или  $\beta = 3$  для трехмерного случая.

По сравнению с логнормальным распределением приведенное выше распределение имеет резкий пик (рисунок 9.13).

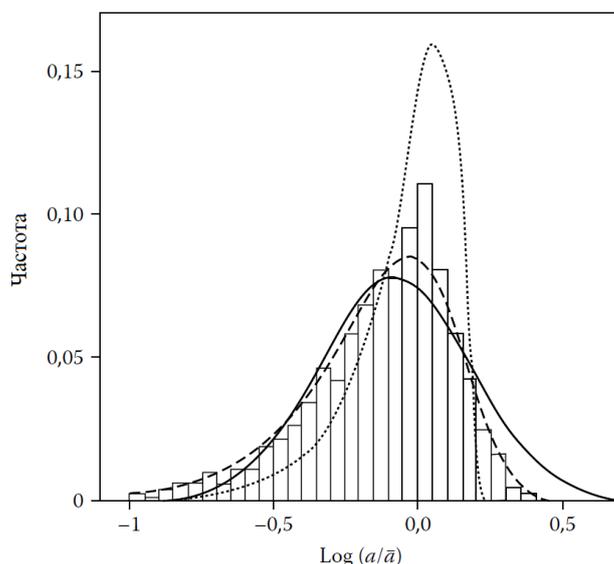


Рисунок 9.13. Функции распределения зерен по размерам: логнормальное распределение (сплошная кривая), модель Хиллерта (кривая, состоящая из точек), модель Луата (пунктирная кривая), компьютерное моделирование с использованием процедуры Монте-Карло: (гистограмма) [22]

К другим теориям, использующим подход среднего поля, относятся теории Фелтхама [16] и Луата [17]. Фелтхам предположил, что распределение зерен по размерам является логнормальным и инвариантным во времени, если строить его как функцию приведенного размера  $s = a/\bar{a}$ , где  $\bar{a}$  – средний размер зерна. Используя подход, аналогичный подходу Хиллерта, он получил квадратичную зависимость размера зерен от времени. Луат предположил, что движение границы зерен может быть смоделировано процессом случайного блуждания<sup>77</sup>, при котором случайные колебания размера зерна являются причиной дрейфа границы и формирования зерен с большим средним размером. Луат установил, что рост зерен описывается квадратичной зависимостью, и получил инвариантную во времени функцию распределения размера зерен:

<sup>77</sup> В иностранной литературе используется термин random walk process (прим.ред.)

$$f(s, t) = A \exp\left(-\frac{s^2}{2}\right), \quad (9.36)$$

где  $A$  – константа.

Подводя итог можно отметить, что несмотря на различные начальные предположения, все рассмотренные выше теории предсказывают квадратичную зависимость для нормального роста зерен, формально похожую на уравнение ЛСВ для Оствальдовского созревания, контролируемого реакцией на границе раздела фаз. Функции распределения зерен по размерам, полученные в рассмотренных выше теориях, также демонстрируют свойство инвариантности во времени, обнаруженное в теории ЛСВ. Из-за такого сходства нормальный рост зерен в плотных поликристаллических твердых телах иногда рассматривается как особый случай Оствальдовского созревания, контролируемого реакцией на границе раздела фаз.

На практике рост зерен в плотных поликристаллических твердых телах не соответствует предсказанной квадратичной зависимости. Уравнение, описывающее рост зерен, записывается в общем виде как:

$$G^m - G_0^m = Kt, \quad (9.37)$$

где показатель степени  $m$  часто лежит в диапазоне от 2 до 4 и может также зависеть от температуры.

В керамике чаще всего встречается значение  $m = 3$ , но, как будет показано далее (см. таблица 9.3), это значение может свидетельствовать о действии любого из пяти отдельных механизмов. Отклонения от значения  $m = 2$  часто объясняются дополнительными факторами, не учтенными в моделях. Одним из распространенных объяснений является влияние сегрегации атомов примеси на границах зерен, однако кинетика роста зерен очень чистых, полученных методом зонной плавки, металлов, также показывает отклонение от значения  $m = 2$ . Другими объяснениями являются присутствие частиц второй фазы и анизотропия энергии границ зерен.

### 9.5.3. Топологический анализ роста зерен

Трудности, возникающие в рассмотренных выше теориях роста зерен, связаны с тем, что они игнорируют топологические требования заполнения пространства. Наиболее подробный анализ топологических особенностей роста зерен был выполнен Рейнсом и Крейгом [18], утверждавшими, что объем уменьшающегося зерна должен быть распределен по зернам всей рассматриваемой структуры. Аналогично этому, изменения топологических параметров, например, количества граней, ребер и вершин, также должны быть общими и для всех других зерен. Рейнс и Крейг ввели две константы роста зерен, *константу заметания*<sup>78</sup>  $\theta$  и *градиент структуры*<sup>79</sup>  $\sigma$ , ставшие предметом некоторых споров. Константа заметания определяется как количество зерен, исчезнувших при прохождении всеми границами зерен эквивалента единицы объема твердого тела. Существуют некоторые сомнения относительно того, является ли константа заметания действительно постоянной [19]. Градиент структуры определяется выражением:

$$\sigma = \frac{M_V S_V}{N_V}, \quad (9.38)$$

где  $M_V$ ,  $S_V$  и  $N_V$  – кривизна, площадь поверхности и количество зерен, соответственно, отнесенные на единицу объема твердого тела.

<sup>78</sup> В иностранной литературе используется термин sweep constant (прим.ред.)

<sup>79</sup> В иностранной литературе используется термин structure gradient (прим.ред.)

На основе ограниченного количества экспериментальных данных Рейнс и Крейг установили, что  $\sigma$  является постоянной величиной.

При анализе кинетики роста зерен средняя скорость миграции границы принимается равной произведению коэффициента подвижности границы и движущей силы миграции, то есть:

$$v_b = M_b \gamma_{gb} M_V. \quad (9.39)$$

При рассмотрении единицы объема твердого тела, объем, заматаемый границей за единицу времени равен  $v_b S_V$ , а из определения константы заметания следует, что число зерен, исчезающих в единицу времени, равно  $\theta v_b S_V$ . Общий объем, перераспределяемый между исчезающими и остающимися зернами за единицу времени, равен  $\theta v_b S_V V_G$ , где  $V_G$  – средний объем зерна. Скорость увеличения среднего объема зерен, отнесенную на количество зерен, можно записать в виде:

$$\frac{dV_G}{dt} = \frac{\theta v_b S_V V_G}{N_V}, \quad (9.40)$$

где  $N_V$  – количество зерен на единицу объема, равное  $1/V_G$ .

Подстановка в уравнение (9.40) значений  $S_V$  и  $v_b$  из уравнений (9.38) и (9.39) дает:

$$\frac{dV_G}{dt} = \frac{\theta M_b \gamma_{gb} \sigma}{N_V}, \quad (9.41)$$

и, если предположить, что члены уравнения, расположенные в правой части, являются постоянными величинами, то интегрирование уравнения (9.41) дает:

$$V_G - V_{G0} = \left( \frac{\theta M_b \gamma_{gb} \sigma}{N_{V0}} \right) t, \quad (9.42)$$

где  $V_{G0}$  и  $N_{V0}$  – средний объем зерна и среднее количество зерен при  $t = 0$ .

Кинетика роста зерен в алюминии при температуре 635 °С приведена на рисунке 9.14. Как видно из рисунка, зависимость  $V_G$  (измеряется как  $1/N_V$ ) от времени является линейной и соответствует выражению (9.42). Величина  $N_V$  измерялась прямым методом наблюдения – путем приготовления серии шлифов с увеличением съема по глубине.

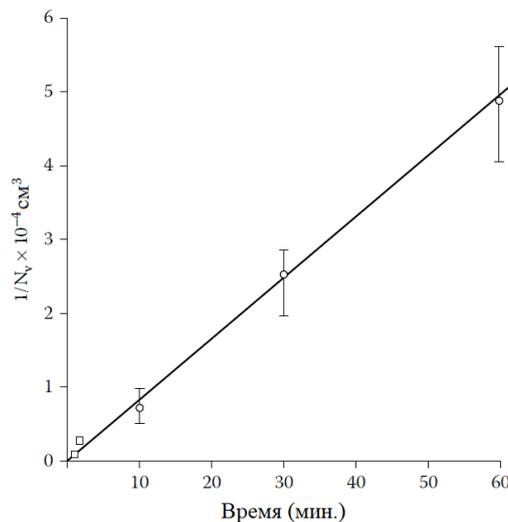


Рисунок 9.14 – График зависимости объема зерна ( $1/N_V$ ) от времени отжига алюминия, показывающий линейную зависимость [18].

Поскольку  $V_G$  пропорционально  $G^3$ , где  $G$  – средний размер зерна, и если предположить самоподобие характера распределения зерен по размерам, то уравнение (9.42) показывает, что показатель степени роста  $m$  в уравнении (9.37) равен 3, а не 2, как в описанных ранее теориях. В большинстве исследований, в качестве величины размера зерна  $G$  традиционно используется средняя длина отрезка, пересекающего зерно (используется сечение – двумерный случай), и, как было указано ранее, значения  $m$ , найденные таким образом, лежат в диапазоне от 2 до 4. Загадочным аспектом экспериментов Рейнса и Крейга является то, что при измерении длины отрезка, пересекающего зерно, на образцах, предварительно исследованных методом приготовления серии шлифов с увеличением съема по глубине, было обнаружено, что средняя длина отрезка, пересекающего зерно, увеличивается пропорционально,  $t^{0,43}$  т.е.  $m = 2,3$ . Рейнс и Крейг использовали обнаруженное различие в измеренных значениях  $m$  с целью поставить под сомнение корректность использования средней длины отрезка, определенного при рассмотрении двумерного случая. Однако возможным источником расхождения значений  $m$ , определенных двумя различными методами, может быть наличие анизотропии формы зерен.

### 9.5.4. Компьютерное моделирование нормального роста зерен

Начиная с 1980-х годов компьютерное моделирование играет ключевую роль в изучении особенностей процесса роста зерен. Разработано несколько моделей, обзор которых приведен в работе [13]. На рисунке 9.15 приведена классификация двумерных моделей роста зерен – модели мыльной пены [20] и модели поликристалла [21, 22]. В моделях используется либо метод *прямого моделирования*, при котором в компьютерной программе создается сетка границ зерен и анализируется процесс ее эволюции со временем, либо *статистический* метод, при котором вероятность поведения ансамбля зерен задается набором взаимосвязанных уравнений. Статистические модели, в отличие от моделей, основанных на прямом моделировании, не учитывают топологических особенностей заполнения пространства. Модели, основанные на прямом моделировании, можно разделить на *детерминированные* и *вероятностные*. Термин *детерминированная модель* в данном контексте означает, что каждая последующая конфигурация сетки границ зерен строго задается предыдущей конфигурацией, тогда как термин *вероятностная модель*, используется в качестве синонима для *стохастической* или *случайной* модели и подразумевает вероятностный характер развития процесса роста зерен.

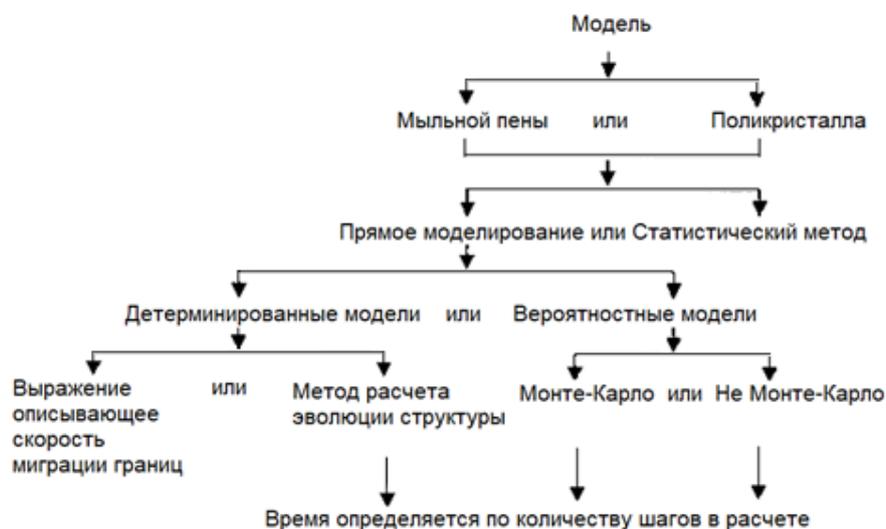


Рисунок 9.15. Классификация моделей, используемых при компьютерном моделировании процесса роста зерен (модель мыльной пены, модель поликристалла) [13]

Вероятностные модели Сроловица и др. [21, 22], использующие метод Монте-Карло, имеют следующие преимущества: в них могут быть учтены как топологические требования к заполнению пространства, так и эффекты, связанные с локальной кривизной границ зерен. Для анализа особенностей, связанных с топологией границ зерен, исследуемую микроструктуру наносят на дискретную сетку – двумерную треугольную решетку (рисунок 9.16). Каждому элементу сетки присваивают номер, лежащий в интервале от 1 до  $Q$ , где  $Q$  – число, соответствующее определенной ориентации зерна. Это число обычно выбирается достаточно большим ( $Q > 30$ ), для того чтобы снизить вероятность соседства зерен одинаковой ориентации. Сегмент границы зерна определяется линией, лежащей между элементами сетки с различной ориентацией, а энергия границы зерна задается путем определения взаимодействия между ближайшими соседними элементами сетки в терминах оператора Гамильтона. В качестве единицы исчисления времени при моделировании выбирается один шаг Монте-Карло (MCS)<sup>80</sup> отнесенный к единице элемента сетки, что соответствует  $N$  попыткам переориентации, где  $N$  – общее число элементов сетки в системе.

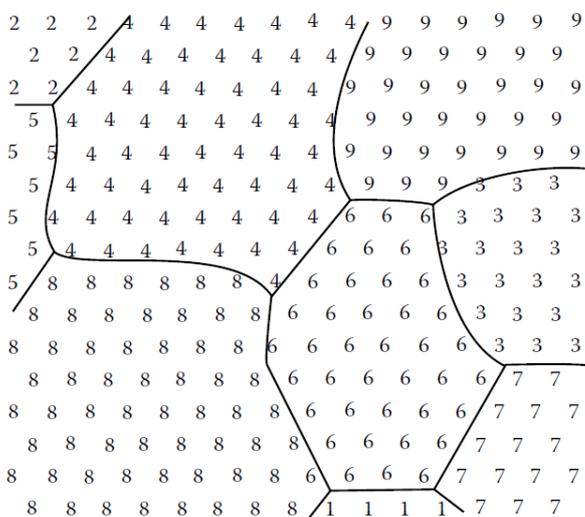


Рисунок 9.16. Микроструктура образца, нанесенная на двумерную треугольную решетку. Целые числа обозначают ориентацию зерна, а линии – границы зерен [21]

При анализе, выполняемом в двумерном измерении, средняя площадь, приходящаяся на зерно  $\bar{A}$ , может быть определена и связана со средним размером зерна  $G$ . Первые попытки моделирования, отражающие изменение размера зерна круглой формы, встроенного в бесконечную матрицу ( $Q = 2$ ), т.е. структуры, эквивалентной приближению среднего поля, показали, что размер круглого зерна равномерно увеличивается со временем в соответствии с уравнением:

$$\bar{A} - \bar{A}_0 = Kt, \tag{9.43}$$

где  $\bar{A}_0$  – начальная площадь, а  $K$  – константа.

Таким образом изменение размеров изолированного зерна имеет квадратичную зависимость от времени, что согласуется с теориями среднего поля и теорией Бурка и Тарнбалла.

Для взаимосвязанной сетки поликристаллических зерен кинетика роста не описывается квадратичной зависимостью. Использование больших значений  $Q$  и длительных времен моделирования приводит к получению структур (рисунок 9.17),

<sup>80</sup> В иностранной литературе используется термин Monte Carlo step (MCS) (прим.ред.)

напоминающих структуры реальных систем (см. рисунки 9.3а и 9.3б). После некоторого начального этапа роста зерен показатель степени  $m$ , полученный в результате моделирования, оказывается равным 2,44. Сроловиц [21] попытался обосновать значение  $m$ , полученное при моделировании, сравнив его с экспериментальными данными для шести особо чистых металлов. Полученное при моделировании значение  $m$  хорошо согласуется со средним значением, найденным экспериментально, однако следует также признать использование ограниченного количества экспериментальных образцов и большой разброс экспериментально измеренных значений  $m$  (от 2 до 4).

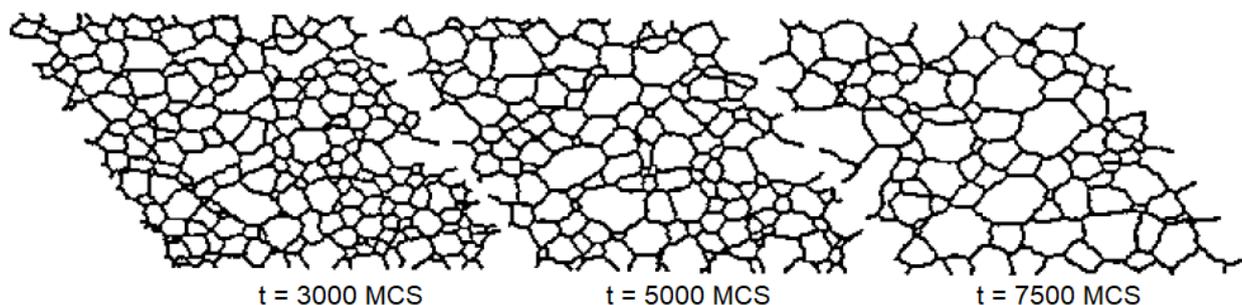


Рисунок 9.17. Эволюция микроструктуры при  $Q = 64$  [21]. MCS – шаг Монте-Карло

Сроловиц [21] предпринял попытку объяснить причины наблюдаемого отклонения значения показателя степени, полученного при моделировании  $m = 2,44$  от значения, рассчитанного на основе теории среднего поля  $m = 2$ . В теории среднего поля движущей силой роста зерен, как было указано ранее, является снижение кривизны (или площади) границы. При использовании двумерной треугольной решетки, кривизна границы задается дискретно, что проявляется в виде перегибов на границе. Такие перегибы на границе могут быть устранены действием двух механизмов: (1) встречей и аннигиляцией двух перегибов, имеющих одинаковую ориентацию (определенную решеткой), но противоположные знаки и (2) адсорбцией перегиба на вершине зерен, то есть в месте, где встречаются более двух зерен. Первый механизм соответствует росту зерна, обусловленному исключительно кривизной границы (как в случае моделирования роста зерна круглой формы, встроенного в бесконечную матрицу). Второй механизм может быть реализован только при наличии вершин. Адсорбируя перегибы границ, вершины способны уменьшать их кривизну, не вызывая роста зерна. В этом случае рост зерен будет замедлен по сравнению со случаем роста зерен круглой формы, встроенных в бесконечную матрицу, что приведет к получению более высокого значения  $m$ .

В последующем анализе Сроловиц [22] показал, что если размер конкретного зерна нормирован на средний размер зерен, то функция распределения приведенных (нормированных) зерен по размерам будет инвариантна во времени. Это также предсказывается теориями среднего поля. На рисунке 9.13 приведено сравнение функции распределения, полученной в результате компьютерного моделирования, с логнормальным распределением, а также с функциями распределения, полученными по моделям Хиллerta и Луата. Как показано на рисунке 9.18, функция распределения, полученная в результате компьютерного моделирования, также может хорошо соответствовать функции распределения, полученной на основе экспериментальных данных.

Подводя итоги можно отметить, что компьютерное моделирование с использованием метода Монте-Карло позволяет получить реалистичное представление о процессе нормального роста зерен и хорошо согласуется с некоторыми экспериментальными данными. С другой стороны, физический смысл некоторых результатов моделирования нуждается в более подробном изучении. Тем не менее, Сроловиц [22] предполагает, что истинная природа процесса роста зерен обусловлена кривизной границы, а также факторами, связанными с процессами случайного блуждания.

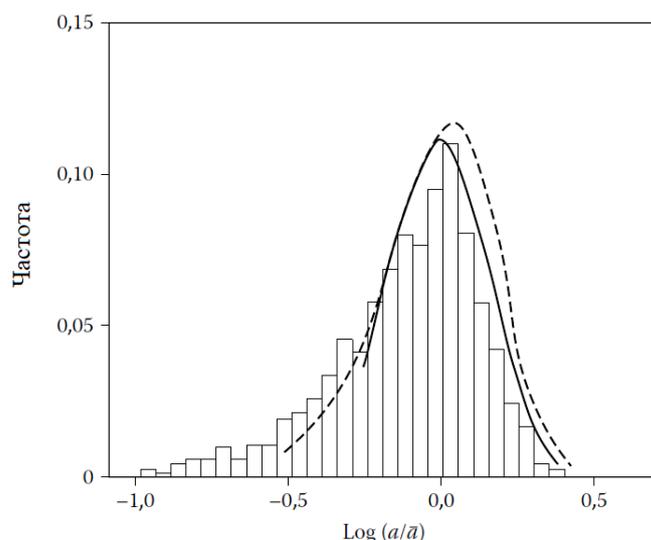


Рисунок 9.18. Сравнение функции распределения зерен по размерам, полученной в результате компьютерного моделирования (гистограмма), с логнормальными функциями распределения, подобранными к экспериментальным данным для роста зерен алюминия (сплошная кривая) и оксида магния (пунктирная кривая) [22]

## 9.6. АНОМАЛЬНЫЙ РОСТ ЗЕРЕН В ПЛОТНЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Микроструктура поликристаллических керамик, подвергнутых длительной выдержке при повышенных температурах, обычно характеризуется наличием единичных крупных зерен в мелкозернистой матрице. Крупные зерна называются зернами аномального роста, и считается, что они образуются в результате ускоренного роста, при котором скорость роста крупных зерен превышает скорость роста мелких зерен. Хорошо известным примером аномального роста зерен является микроструктура, образующаяся в результате роста крупного монокристалла  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет мелких зерен поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , демонстрирующая, что крупное (монокристаллическое) зерно растет гораздо быстрее мелких зерен (рисунок 9.19). Важно понимать процесс аномального роста зерен и уметь его контролировать, поскольку крупные зерна ограничивают достижение высокой плотности и могут негативно влиять на физико-механические свойства материала.

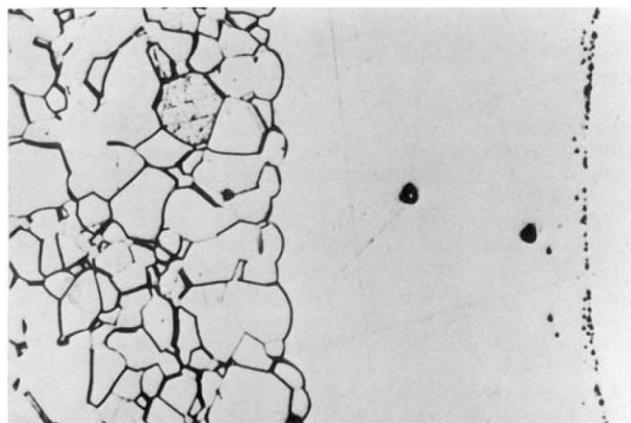


Рисунок 9.19. Пример аномального роста зерен: крупный монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  растет за счет мелких зерен поликристаллического  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (увеличение  $\times 495$ )

### 9.6.1. Причины аномального роста зерен

Аномальный рост зерен часто объясняют с точки зрения наличия некоторого распределения зерен по размерам в исходном материале. Согласно рассмотренной выше теории Хиллерта, распределение зерен по размерам во время роста в установившемся (стационарном) режиме имеет максимальный или предельный размер зерна (см. уравнение (9.35)). На этом основании можно сделать вывод о том, что зерно, размер которого в два раза превышает средний размер зерен системы (для двумерного случая), оказывается выше максимального размера зерна, растущего нормально в установившемся режиме, и, следовательно, будет наблюдаться аномальный рост. Однако в соответствии с результатами теоретического анализа эволюции крупных зерен, окруженных мелкозернистой матрицей, крупные зерна не демонстрируют аномальный или ускоренный рост.

Используя метод Монте-Карло, описанный в предыдущем разделе, Сроловиц [23] провел моделирование роста крупных зерен, окруженных матрицей мелких, нормально растущих зерен, для двумерного случая. Было обнаружено, что для изотропных систем с однородной энергией границ и одинаковым коэффициентом подвижности границ рост крупных зерен не опережает рост мелких, нормально растущих зерен. Мелкие зерна росли с более высокой относительной скоростью, так что крупные зерна в конечном итоге встраивались в нормальное распределение по размерам (рисунок 9.20).

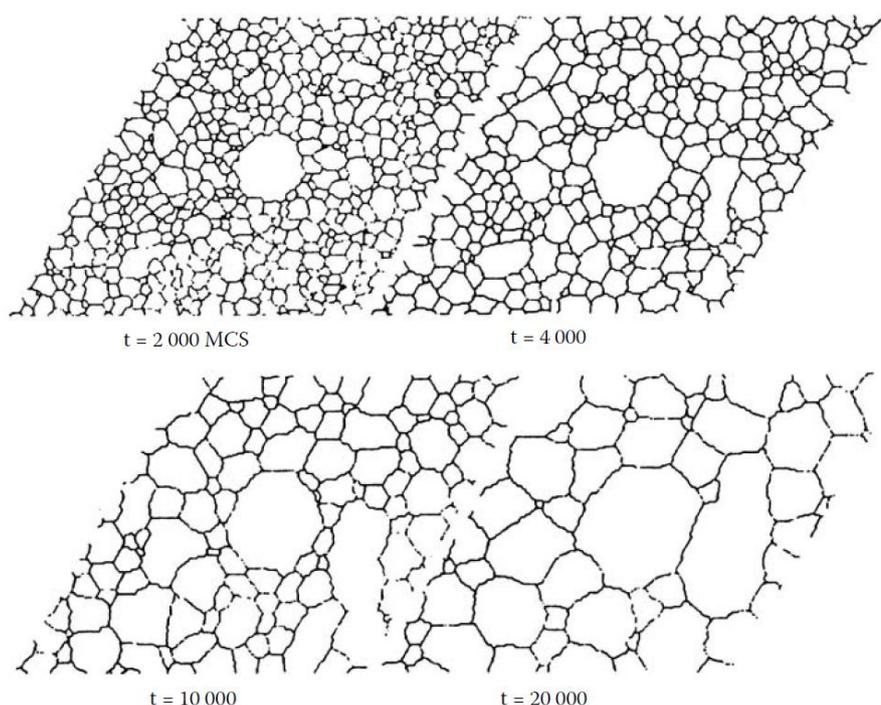


Рисунок 9.20. Компьютерное моделирование роста крупного зерна, окруженного матрицей мелких (нормальных) зерен. Изотропная система. Микроструктура матрицы была получена путем моделирования нормального роста зерен для 1000 MCS, а затем в нее было введено крупное зерно круглой формы с начальным размером, равным 5-кратному среднему размеру зерен матрицы [23]. MCS – шаг Монте-Карло

Рост крупных зерен, расположенных в матрице мелких зерен также может быть рассмотрен аналитически [24]. Рассмотрим крупное зерно радиуса  $a$ , расположенное в матрице мелких, нормальных зерен. По аналогии с уравнением (9.11) можно записать:

$$\frac{da}{dt} = 2M_b\gamma_{gb} \left( \frac{1}{a^*} - \frac{1}{a} \right), \quad (9.44)$$

где  $a^*$  – критический радиус, при котором зерно не растёт и не уменьшается в размерах.

*Относительная* скорость роста крупного зерна может быть определена как:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{a}{a^*} \right) = \frac{1}{(a^*)^2} \left( a^* \frac{da}{dt} - a \frac{da^*}{dt} \right). \quad (9.45)$$

Поскольку количество мелких, растущих нормально зерен намного превышает количество зерен, растущих аномально (одно зерно), то зависимость  $a^*$  от времени по-прежнему описывается уравнением (9.14), которое может быть записано в виде дифференциального уравнения как:

$$\frac{da^*}{dt} = \frac{M_b\gamma_{gb}}{2a^*}. \quad (9.46)$$

Подставляя (9.44) и (9.46) в (9.45) получим:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{a}{a^*} \right) = - \frac{M_b\gamma_{gb}}{2aa^*} \left( \frac{a}{a^*} - 2 \right)^2. \quad (9.47)$$

Это уравнение показывает, что относительная скорость роста крупных зерен всегда отрицательна, за исключением случая, когда  $a = a^*$ , при котором скорость роста равна нулю. По этой причине скорость аномального роста зерен (т.е. имеющие  $a > 2a^*$ ) не превосходит скорость нормального роста зерен, и зерна аномального роста присоединяются к популяции зерен растущих нормально при достижении размера, соответствующего верхнему пределу (т.е. при  $a = 2a^*$ ). Кроме того, после такого присоединения они не могут поддерживать свой размер точно равным  $2a^*$  из-за отклонений в форме зерен и прочих случайных флуктуаций. Их относительный размер продолжает уменьшаться и в конечном итоге зерна аномального роста включаются в нормальное распределение по размеру. Поэтому для изотропных систем разница в размерах зерен сама по себе не является достаточной причиной для начала аномального роста.

Компьютерное моделирование и теоретический анализ показывают, что настоящий аномальный рост зерен может происходить при различающейся (или анизотропной) энергии границ или различающихся значениях коэффициента подвижности границ [25-27]. К аномальному росту склонны зерна, обладающие более высоким значением коэффициента подвижности границ или пониженной энергией границ по сравнению с окружающими их зернами матрицы (при пониженной энергии наблюдается быстрый рост зерен в направлении, параллельном направлению такой границы). На рисунке 9.21 приведены результаты моделирования, в котором в мелкозернистую матрицу помещено единичное зерно аномального роста, имеющее размер в 6 раз превышающий средний размер зерен матрицы, и коэффициент подвижности в 7,5 раз превышающий коэффициент подвижности мелких зерен матрицы. Согласно моделированию, увеличение размера такого зерна происходит быстрее, чем увеличение среднего размера зерен матрицы.

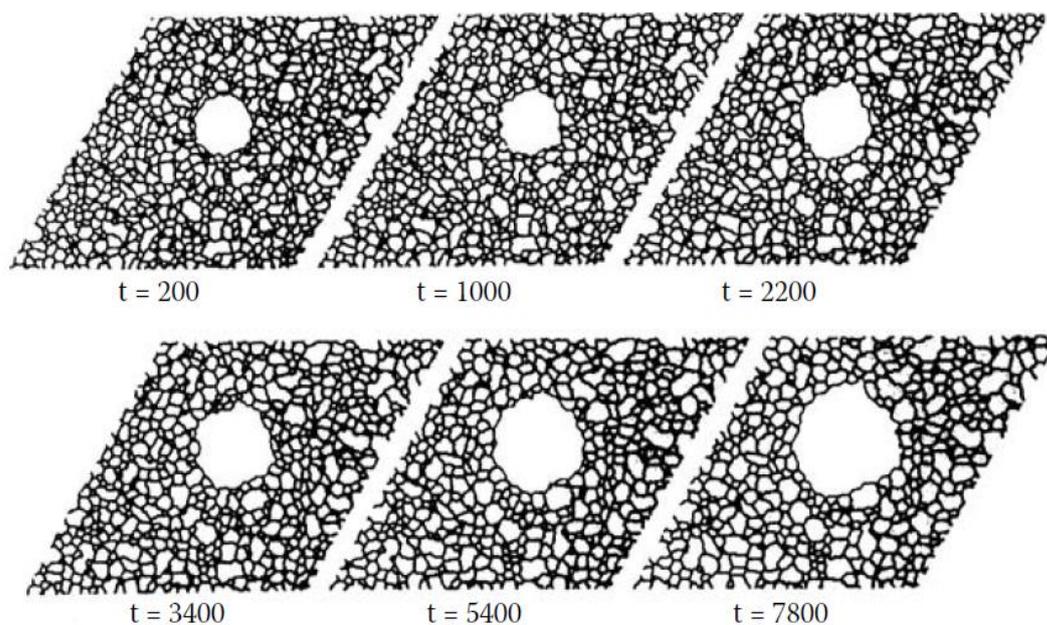


Рисунок 9.21. Компьютерное моделирование эволюции микроструктуры, представляющей собой мелкозернистую матрицу с помещенным в нее единичным зерном аномального роста, имеющим размер в 6 раз превышающий средний размер зерен матрицы, и коэффициент подвижности в 7,5 раз превышающий коэффициент подвижности мелких зерен матрицы [25]. Единицы измерения времени MCS – шаг Монте-Карло

На практике появление анизотропии энергии границ или различий в значениях коэффициента подвижности границ может быть вызвано несколькими причинами. Одной из причин является атомная структура и разориентация границ зерен. *Специальные* или *малоугловые* границы зерен, возникающие в случае, когда два зерна имеют лишь незначительную разориентацию относительно друг друга, обладают *пониженной энергией*, по сравнению с границами общего типа, имеющими большие углы разориентации. Массоперенос, направленный от соседних зерен к границе с пониженной энергией, приводит к аномальному росту зерен. Границы с пониженной энергией обладают меньшим коэффициентом подвижности, поэтому рост зерна, обладающего такой границей, происходит медленно в нормальном направлении к ней и быстро в параллельном направлении, что часто приводит к формированию огранки зерна и анизотропному аномальному росту (рисунок 9.22).

Избирательная сегрегация атомов спекающих добавок и примесей на границах различного типа также может приводить к изменению их коэффициента подвижности или энергии. Большое внимание в этом вопросе было уделено системам на основе  $Al_2O_3$ , главным образом из-за стремления к пониманию роли  $MgO$  в подавлении аномального роста зерен [28]. Несмотря на то, что наиболее важная роль  $MgO$  заключается в снижении коэффициента подвижности границ зерен [29],  $MgO$  также снижает анизотропию поверхностной и зернограничной энергии и анизотропию коэффициента подвижности границ [30, 31]. С другой стороны, при легировании  $Al_2O_3$  частицами  $TiO_2$  наблюдается анизотропный аномальный рост зерен [32, 33], предположительно вызванный избирательной сегрегацией атомов  $Ti$  на некоторых типах границ  $Al_2O_3$ . Сегрегация приводит к изменению зернограничной энергии и коэффициента подвижности; или к образованию жидкой фазы, смачивающей определенные границы.

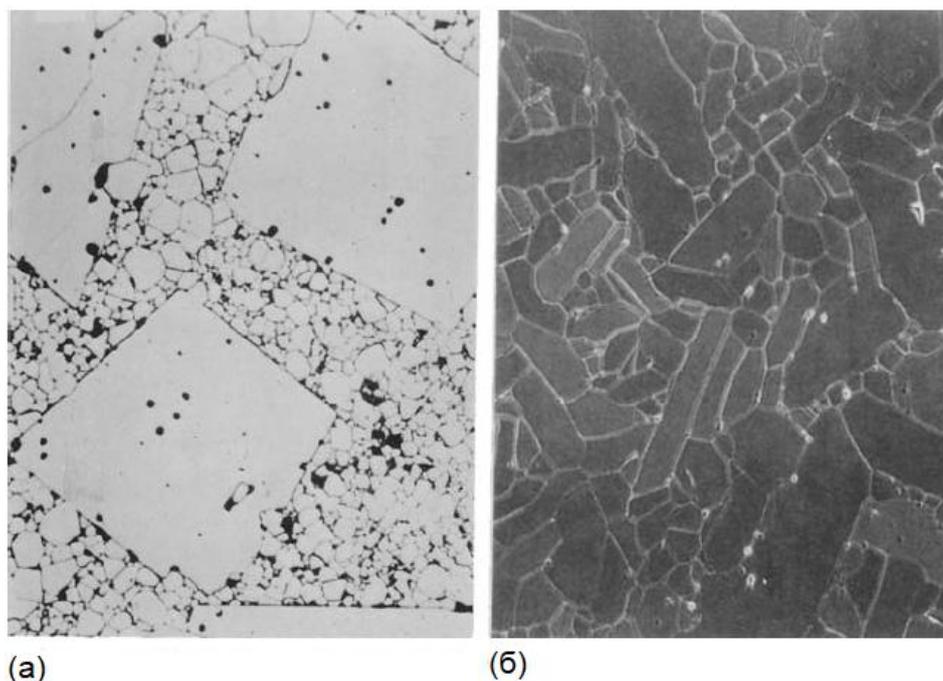


Рисунок 9.22. (а) Крупные ограненные зерна в структуре поликристаллической шпинели. Прямые границы крупных зерен указывают на кристаллографическую ориентацию, соответствующую низкой энергии (увеличение  $\times 350$ ). (б) Появление ограненных зерен в структуре  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{TiO}_2$  (500 ppm Ti) (увеличение  $\times 650$ )

Освобождение границ зерен от атомов примесей, частиц второй фазы и пор, вследствие миграции границ, приводит к резкому повышению коэффициента подвижности границ, что также является причиной аномального роста зерен. Повышению коэффициента подвижности также способствует появление на границах зерен пленки жидкой фазы, что считается основной причиной аномального роста зерен. В  $\text{Al}_2\text{O}_3$  часто присутствует небольшое количество примеси  $\text{SiO}_2$ , которая при высоких температурах вместе с другими примесями может приводить к образованию жидкой фазы. Было установлено, что жидкая фаза склонна к избирательному смачиванию границ с низкой энергией, в то время как небольшая часть границ других типов остается несмоченной [34]. Большое различие в коэффициентах подвижности несмоченных, движущихся быстро границ и смоченных границ с низкой энергией, формирует условия для анизотропного аномального роста зерен.

Причиной аномального роста зерен также может являться физическая и химическая неоднородность порошковой заготовки (неоднородная упаковка частиц порошка и неоднородное распределение добавок и частиц второй фазы). Такие неоднородности приводят к локальным изменениям микроструктуры вследствие вариации коэффициента подвижности или энергии границ.

### 9.6.2. Контролируемый аномальный рост зерен

Несмотря на то, что подавление аномального роста зерен обычно является ключевой задачей при спекании, использование *контролируемого* аномального роста зерен дает существенные преимущества при спекании некоторых керамических систем. Например, добавление в мелкозернистый порошок затравки (крупной частицы) приводит к тому, что эта частица растет быстрее и достигает очень больших размеров прежде, чем средний размер зерен матрицы становится сопоставим с исходным размером крупной частицы.

Таким образом изготавливаются некоторые монокристаллические ферриты [35]. Процедура изготовления включает: консолидацию и спекание монодисперсных частиц феррита, формирующих мелкозернистую матрицу с узким распределением зерен по размерам, находящихся в контакте с затравкой (крупным кристаллом); отжиг, обеспечивающий миграцию границ затравки в сторону мелкозернистой матрицы; практически полный переход поликристаллического образца в монокристалл. Такая процедура также успешно применяется для систем  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ниобат свинца-магния – титанат свинца [36-38]. Пример монокристалла  $\text{BaTiO}_3$ , выращенного с помощью описанной процедуры, приведен на рисунке 9.23.

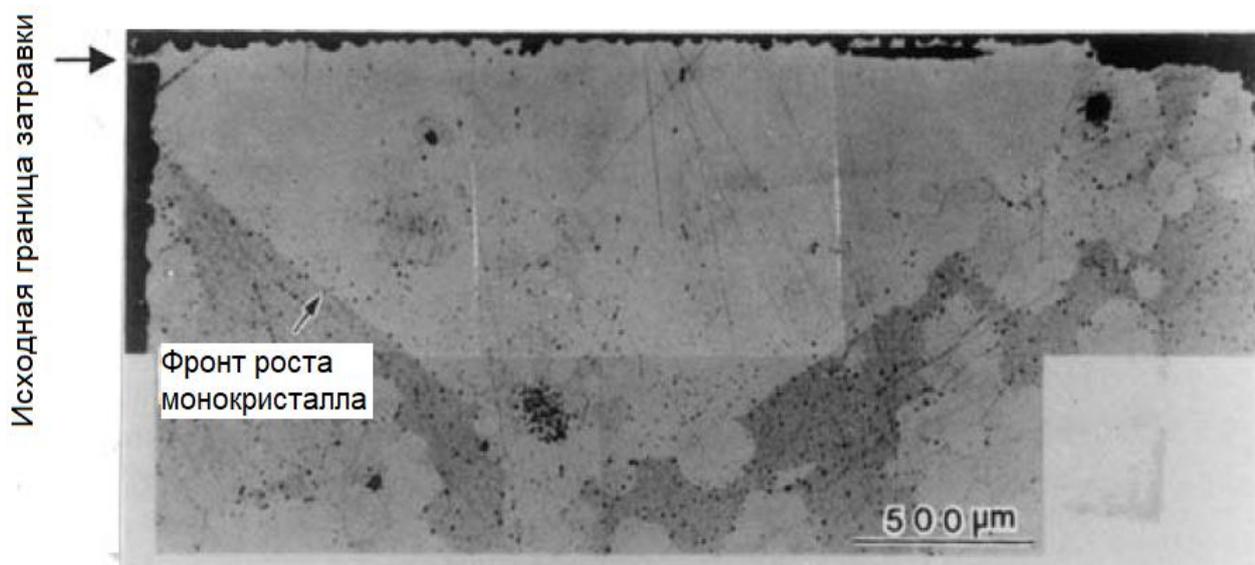


Рисунок 9.23. Оптическая микрофотография монокристалла  $\text{BaTiO}_3$ , растущего в направлении поликристаллической матрицы (отжиг при  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 20 ч) [36]

Метод управления распределением анизотропных зерен аномального роста в мелкозернистой матрице (рисунок 9.24а) используется для повышения коэффициента вязкости разрушения таких керамик как  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ , муллит [39-41]. Наличие преимущественного направления роста анизотропных зерен приводит к формированию *текстуры* (рисунок 9.24б), что может являться причиной анизотропии свойств некоторых керамик. Например, диэлектрическая проницаемость титаната висмута, представляющего собой керамику со слоистой кристаллической структурой, существенно выше в направлении преимущественного роста зерен, чем в перпендикулярном направлении. Такая анизотропия диэлектрических свойств может быть полезна для ряда применений в электронной промышленности. Организация направленного роста зерен может быть достигнута путем приложения одноосного давления во время спекания порошка как, например, в случае горячего прессования. Более элегантная процедура, разработанная Мессингом и соавторами [42, 43] и называемая *ростом зерна по шаблону*, предполагает использование крупных, вытянутых затравочных кристаллов, смешанных с мелкими равноосными частицами основного порошка. Затравкам придается пространственная ориентация во время формирования порошковой заготовки, например, при использовании метода литья лент. Выровненные таким образом затравки выступают в роли шаблона, поддерживающего рост зерен матрицы во время спекания в определенном направлении, что приводит к формированию текстуры.

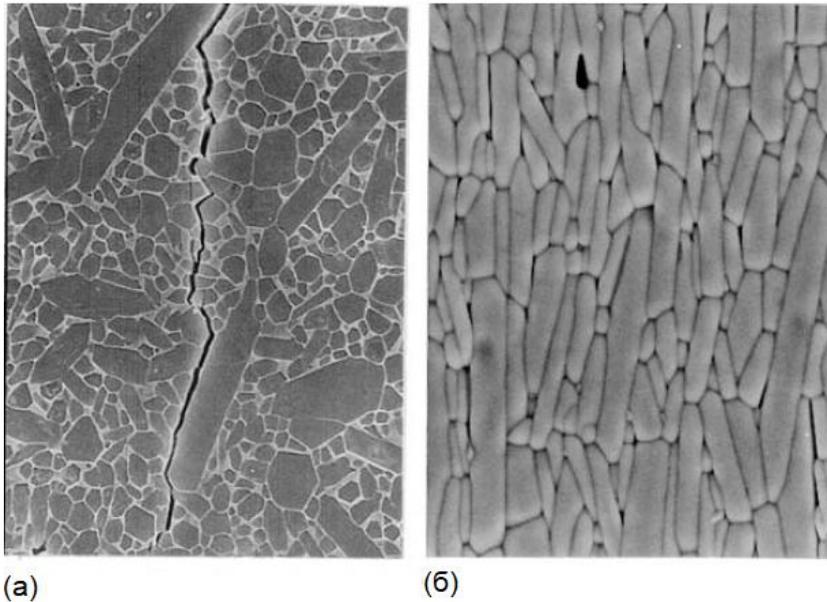


Рисунок 9.24. Примеры использования контролируемого анизотропного аномального роста зерен: (а) Нитрид кремния. Показано взаимодействие распространяющейся трещины с особенностями микроструктуры (увеличение  $\times 2000$ ). (б) Титанат висмута с микроструктурой, состоящей из упорядоченных анизотропных зерен, обеспечивающих анизотропные диэлектрические свойства (увеличение  $\times 1000$ )

## 9.7. МЕХАНИЗМЫ, КОНТРОЛИРУЮЩИЕ КОЭФФИЦИЕНТ ПОДВИЖНОСТИ ГРАНИЦ

Приведенный ранее анализ процесса роста зерен ограничивался случаем однофазных твердых тел, в которых коэффициент подвижности границ  $M_b$ , называемый коэффициентом подвижности *внутренних* границ, определялся уравнением (9.30) и контролировался диффузией атомов, пересекающих границу зерна. Несмотря на то, что в керамике обычно присутствуют спекающие добавки, примеси, мелкие частицы второй фазы и поры, ранее предполагалось, что они не оказывают существенного влияния на скорость диффузии атомов, пересекающих границу зерна, и их влиянием можно пренебречь. Однако коэффициент подвижности границ, определенный на основе данных о росте зерен в плотной керамике, часто оказывается существенно ниже, чем рассчитанное значение коэффициента подвижности внутренних границ [44]. На рисунке 9.25 приведены значения коэффициента подвижности границ зерен для некоторых наиболее распространенных керамик (для всех керамик принято значение энергии границы, равное  $\gamma_{gb} = 0,3$  Дж/м<sup>2</sup>; коэффициенты подвижности нормированы на коэффициент подвижности для фиксированного размера зерна, равного 90 мкм). Несмотря на некоторую неточность в рассчитанных значениях коэффициента подвижности внутренних границ (из-за отсутствия точных данных по коэффициенту диффузии иона, контролирующего скорость роста зерна), очевидными являются тенденции изменения значений коэффициента подвижности. Во-первых, измеренные значения коэффициентов подвижности границ оксидов оказываются существенно ниже рассчитанных значений коэффициентов подвижности внутренних границ. Во-вторых, плотные образцы, содержащие добавки или частицы второй фазы, имеют низкий коэффициент подвижности границ, а коэффициент подвижности границ в пористых образцах существенно ниже, чем в плотных образцах. В-третьих, при наличии жидкой фазы коэффициент подвижности границ оказывается выше, чем у пористых образцов, и близким к коэффициенту подвижности границ плотных образцов.

Благодаря влиянию на коэффициент подвижности границ, использование мелких частиц второй фазы и, в особенности, использование добавок, являются двумя наиболее эффективными подходами к управлению размером зерна при твердофазном спекании. Прежде чем рассматривать применение этих подходов на практике, рассмотрим механизм, с помощью которого частицы и добавки влияют на величину  $M_b$ .

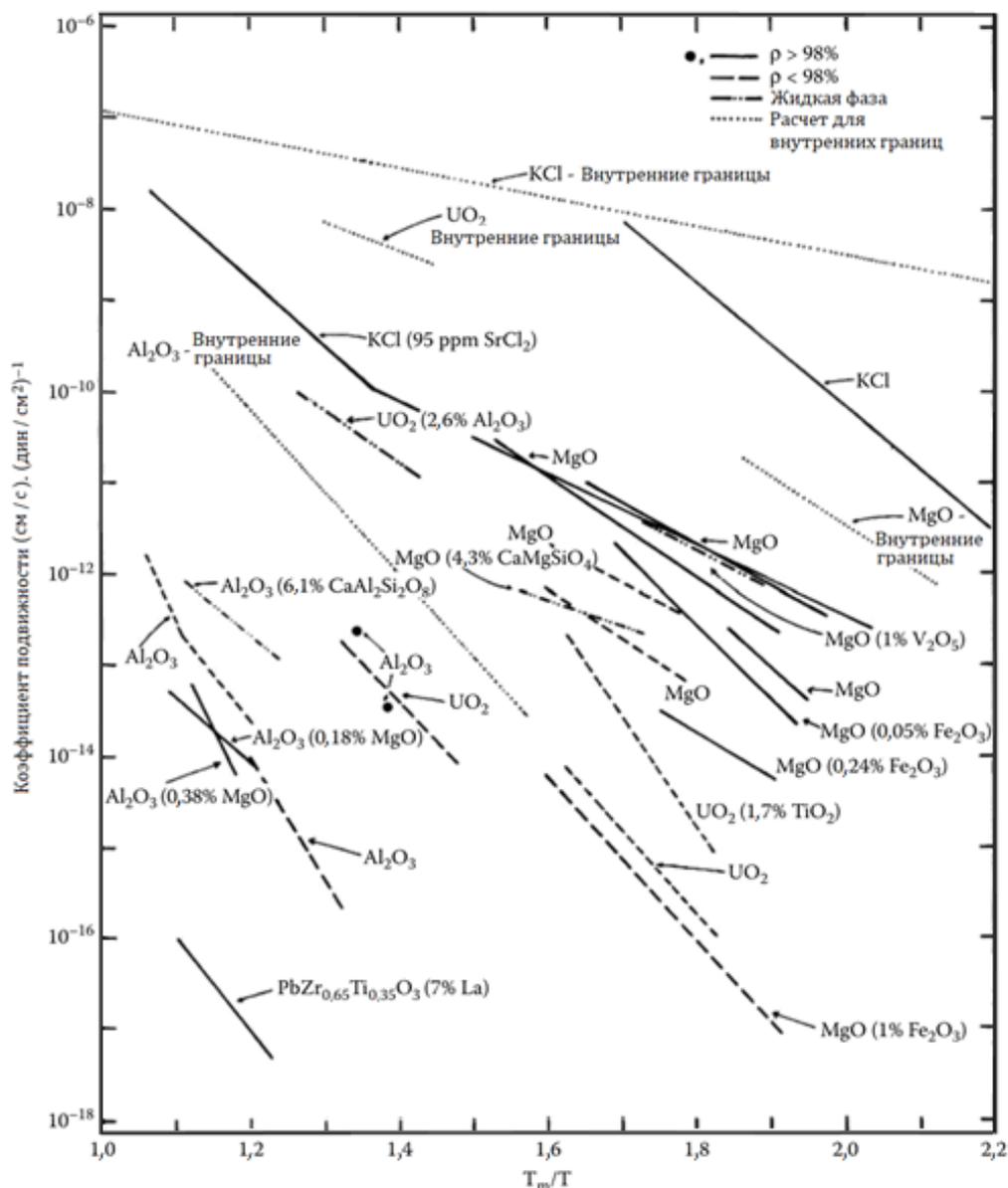


Рисунок 9.25. Сравнение рассчитанных значений коэффициентов подвижности внутренних границ зерен с экспериментальными данными [44]

### 9.7.1. Влияние мелких частиц второй фазы

Рассмотрим систему мелких частиц второй фазы (также называемых включениями или выделившимися частицами), распределенных случайным образом в поликристаллическом твердом теле, в котором они нерастворимы и неподвижны. Если граница зерна, перемещающаяся под действием движущей силы, связанной с ее кривизной, наталкивается на включение, она будет им удерживаться до тех пор, пока граница в другой своей области не продвинется достаточно далеко для того, чтобы она могла оторваться от включения. Если в поликристаллическом твердом теле имеется достаточное количество частиц второй фазы, то может сложиться ситуация, при которой

граница будет закреплена частицами и ее миграция прекратится. Для описания этой ситуации были предложены две модели, но последние исследования показывают, что обе модели имеют недостатки.

### 9.7.1.1. Модель Зинера

По сообщению Смита [45], первая количественная модель, описывающая торможение границ зерен частицами второй фазы, была разработана Зинером. В модели Зинера предполагается, что частицы второй фазы имеют одинаковый размер, сферическую форму, являются нерастворимыми, неподвижными и случайно распределенными в поликристаллическом твердом теле. Для границы зерна с главными радиусами кривизны, равными  $a_1$  и  $a_2$ , движущая сила миграции (на единицу площади) равна:

$$F_b = \gamma_{gb} \left( \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right). \quad (9.48)$$

Если предположить, что  $a_1$  и  $a_2$  пропорциональны размеру зерна  $G$ , то:

$$F_b = \gamma_{gb} \frac{\alpha}{G}, \quad (9.49)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, зависящий от геометрической формы зерна (например, для сферического зерна  $\alpha = 2$ ).

При встрече с частицей второй фазы движение границы затрудняется (рисунок 9.26а и 9.26б). На границе зерна образуется углубление, и для дальнейшего перемещения границе необходимо совершить дополнительную работу (по отношению к свободной границе, переместившейся на такое же расстояние). Эта дополнительная работа проявляет себя в виде тормозящей силы, действующей на границу зерна. Если  $r$  – радиус частицы второй фазы (рисунок 9.26в), то тормозящая сила равна:

$$F_r = (\gamma_{gb} \cos\theta)(2\pi r \sin\theta). \quad (9.50)$$

То есть тормозящая сила равна силе поверхностного натяжения границы зерна, действующей в направлении, противоположном движению границы, умноженной на периметр области контакта.

Тормозящая сила максимальна при  $\theta = 45^\circ$ , поэтому  $\sin\theta \cos\theta = 1/2$ , следовательно:

$$F_r^{max} = \pi r \gamma_{gb}. \quad (9.51)$$

Если на единицу площади границы зерен приходится  $N_A$  включений, то максимальная тормозящая сила (на единицу площади границы) составляет:

$$F_d^{max} = N_A \pi r \gamma_{gb}. \quad (9.52)$$

Величину  $N_A$  трудно определить, но она связана с величиной  $N_V$  – количеством частиц второй фазы, приходящихся на единицу объема, следующим образом:

$$N_A = 2r N_V. \quad (9.53)$$

Если объемная доля включений в твердом теле равна  $f$ , то:

$$N_V = \frac{f}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi r^3}. \quad (9.54)$$

Подставляя  $N_A$  в уравнение (9.52) получим:

$$F_d^{max} = \frac{3f\gamma_{gb}}{2r}. \quad (9.55)$$

Движущая сила миграции, отнесенная на единицу площади границы, равна:

$$F_{net} = F_b - F_d^{max} = \gamma_{gb} \left( \frac{\alpha}{G} - \frac{3f}{2r} \right). \quad (9.56)$$

При  $F_{net} = 0$  миграция границ зерен прекращается. Это происходит, если:

$$G_L = \frac{2\alpha r}{3f}, \quad (9.57)$$

где  $G_L$  – предельный размер зерна.

Уравнение (9.57) иногда называют *соотношением Зинера*. Оно показывает, что предельный размер зерна, который может быть достигнут в результате роста зерен, пропорционален размеру частиц второй фазы и обратно пропорционален их объемной доле. Температура не оказывает влияние на это соотношение, а влияет только на *скорость*, с которой система будет приближаться к этому равновесному состоянию. В случае, если достигнут предельный размер зерна (что редко происходит на практике), то дальнейший рост зерен возможен только если: (1) средний размер частиц второй фазы увеличится в результате Оствальдовского созревания, (2) частицы второй фазы растворятся в матрице, или (3) начнется аномальный рост зерен.

В анализ Зинера было внесено несколько уточнений путем изменения предположений, используемых в модели, но подход остался прежним [46-49]. Уточнения приводят к другому значению коэффициента, зависящего от геометрической формы зерна в уравнении (9.57), но не влияют на вид зависимости  $G_L$  от  $f$ .

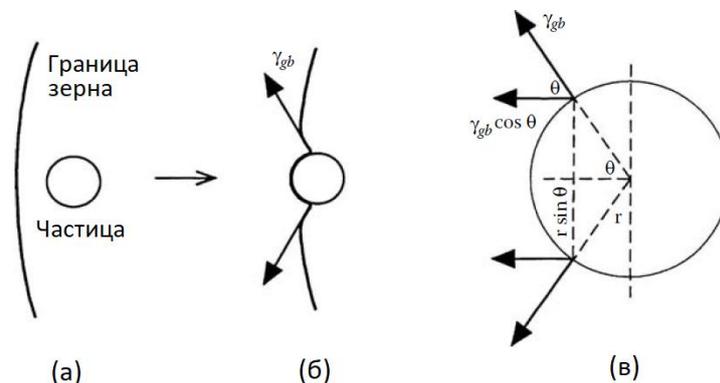


Рисунок 9.26. Взаимодействие границы зерна с неподвижной частицей.  
 (а) Приближение границы к частице. (б) Взаимодействие между границей зерна и частицей, приводящее к возникновению тормозящей силы.  
 (в) Детальная геометрия взаимодействия частицы и границы зерна

### 9.7.1.2. Компьютерное моделирование торможения роста зерен частицами второй фазы

Совершенно иной подход предложил Сроловиц [50-52], модифицировавший свой подход к моделированию с использованием метода Монте-Карло (описанный ранее для случая нормального роста зерен в однофазных твердых телах) с целью изучения влияния мелких частиц второй фазы на рост зерен. Он использовал предположение о том, что частицы второй фазы имеют одинаковый размер, обладают сферической формой, являются нерастворимыми, неподвижными и случайно распределенными в матрице (рисунок 9.27). Моделирование эволюции микроструктуры такой системы показывает, что зерна растут и в конечном итоге достигают некоторого предельного размера. При этом наблюдается несколько особенностей, характерных для нормального роста зерен. Показатель степени в зависимости размера зерен от времени и распределение зерен по размерам идентичны как в случае наличия, так и в случае отсутствия частиц второй фазы.

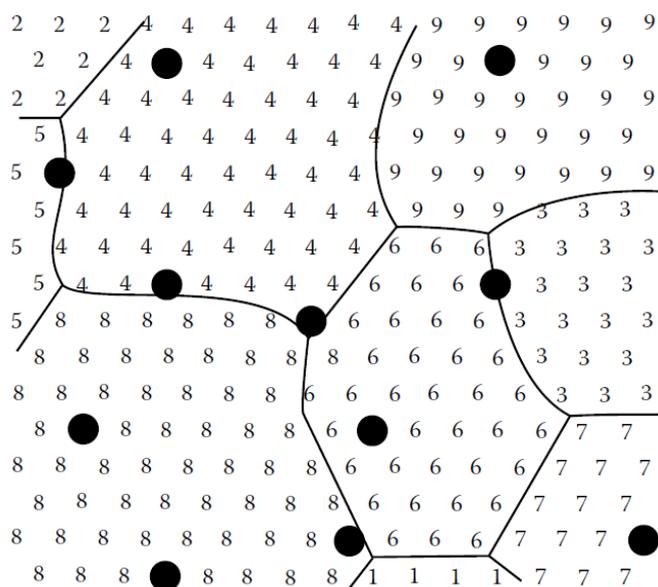


Рисунок 9.27. Микроструктура образца, нанесенная на двумерную треугольную решетку (сетку). Целые числа обозначают ориентацию зерна, линии обозначают границы зерен, сплошные круги обозначают частицы второй фазы [50]

На рисунке 9.28 приведены изображения стабилизированных микроструктур, полученных при двух различных значениях объемных (или поверхностных) долей  $f$  частиц второй фазы. По сравнению с микроструктурами, полученными при моделировании нормального роста зерен в отсутствие частиц второй фазы (см. рисунок 9.17), в стабилизированных микроструктурах наблюдается некоторое количество зерен чрезвычайно неправильной формы. Моделирование предсказывает, что время, необходимое для достижения предельного размера зерна, а также величина предельного размера зерна уменьшается с увеличением объемной (поверхностной) доли частиц второй фазы  $f$ . Несмотря на то, что общее количество включений остается постоянным, доля включений  $\phi_p$ , расположенных на границах зерен, уменьшается со временем, и этот эффект становится более значимым при меньших значениях  $f$ . Выражение для предельного размера зерна  $G_L$  имеет следующий вид:

$$G_L = K_S \frac{r}{(\phi_p f)^{\frac{1}{3}}}, \quad (9.58)$$

где  $K_S$  – константа, а  $r$  – радиус частиц второй фазы.

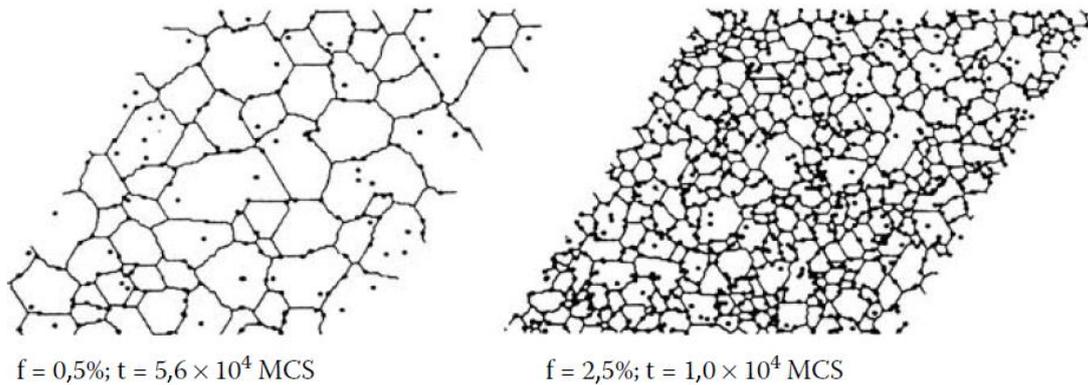


Рисунок 9.28. Стабилизированная микроструктура, полученная при моделировании эволюции микроструктуры систем с различным содержанием частиц второй фазы [50].  
MCS – шаг Монте-Карло

Следует отметить различие в характере зависимости  $G_L$  от  $f$  для соотношения Зинера и соотношения, приведенного в уравнении (9.58). Иногда утверждается, что анализ Зинера приводит к завышенной оценке величины движущей силы миграции, поскольку в нем не учитывается влияние частиц второй фазы на *кривизну* границ, и учитывается только работа, связанная с преодолением границей частиц второй фазы. В результате при фиксированном значении  $f$  соотношение Зинера предсказывает больший рост и больший предельный размер зерен. С другой стороны, при компьютерном моделировании, в случае, когда граница пересекает частицу второй фазы, частица становится новой вершиной, что приводит к снижению кривизны границы. Кроме того, граница изгибается таким образом, чтобы максимизировать количество пересечений с частицами. В этом случае эффект торможения становится более сильным, что и приводит к получению меньших расчетных значений предельного размера зерен.

### 9.7.1.3. Сравнение с экспериментальными данными

Оксид алюминия, содержащий мелкие частицы  $ZrO_2$ , является наиболее широко изученной керамической системой, в которой реализован механизм торможения роста зерен частицами второй фазы [53-58], однако экспериментальные условия часто отличаются от использованных в моделях предположений. Например, частицы  $ZrO_2$  являются весьма подвижными и находясь на границах зерен  $Al_2O_3$  мигрируют вместе с ними. Частицы  $ZrO_2$  также склонны к коалесценции, поэтому их размер не остается постоянным. Оксид циркония, содержащий мелкие частицы  $Al_2O_3$ , является другой широко изученной системой [57, 59], но частицы  $Al_2O_3$  увеличиваются в размерах быстрее, чем растут зерна  $ZrO_2$ . Таким образом, использованные в моделях предположения о неподвижности частиц второй фазы и их фиксированном размере в этих системах не выполняются.

Процесс роста зерен в  $Al_2O_3$ , содержащем мелкие частицы SiC, был исследован Стернсом и Хармером [60]. Было установлено, что эта система в наибольшей степени соответствует критерию идеального эксперимента по торможению роста зерен частицами второй фазы. График зависимости размера зерна  $Al_2O_3$  от объемной доли SiC после отжига плотных, полученных горячим прессованием образцов в течение 100 часов при температуре 1700 °C показал, что данные не соответствуют ни модели Зинера, ни компьютерному моделированию (рисунок 9.29). Было установлено, что доля частиц SiC, расположенных на границах зерен,  $\phi_p$  предсказуемо уменьшается с увеличением размера зерна  $G$  во время термического отжига. Хорошее соответствие между предельным

размером зерна  $G_L$  и объемной долей частиц  $f$  достигается при смягчении условия абсолютно случайного распределения частиц на границах зерен в анализе Зинера для наблюдаемой зависимости между  $\phi_p$  и  $G$ .

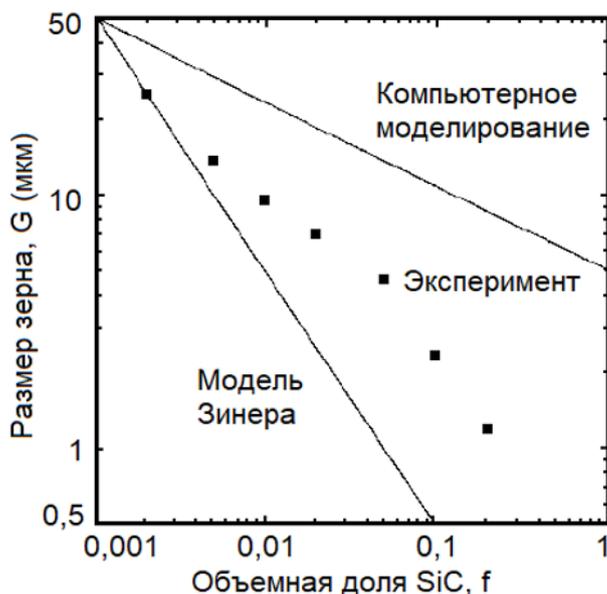


Рисунок 9.29. Зависимость размера зерна  $Al_2O_3$  от объемной доли частиц SiC (после отжига в течение 100 часов при температуре  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ ). Прямыми линиями обозначены зависимости, полученные на основе модели Зинера и компьютерного моделирования [60]

### 9.7.2. Влияние добавок: твердый раствор

Рассмотрим систему, в которой небольшое количество спекающей добавки (также называемой *растворенным веществом*) растворено в поликристаллическом твердом теле (иногда называемом *растворителем*), т.е. образует с ним твердый раствор. Если растворенное вещество притягивается к границе зерна (или отталкивается от нее) под действием потенциала взаимодействия, то ионы растворенного вещества будут неравномерно распределены в области границы зерен. Взаимодействие между границей зерна и растворенным веществом может быть вызвано энергией деформации кристаллической решетки, возникающей из-за несоответствия размеров ионов растворенного вещества и растворителя и, для алиовалентных (разновалентных) растворителей, из-за электростатической потенциальной энергии.

Для гипотетической стационарной границы профиль концентрации ионов растворенного вещества будет симметричным (рисунок 9.30а). Сила взаимодействия, действующая на ионы растворенного вещества, находящиеся справа от границы, уравновешивает силу взаимодействия, действующую на ионы, находящиеся слева от границы. Таким образом результирующая сила взаимодействия равна нулю. Если граница начинает двигаться, то профиль концентрации ионов растворенного вещества становится асимметричным, поскольку интенсивность диффузии ионов растворенного вещества через границу отличается от интенсивности диффузии ионов растворителя (рисунок 9.30б). Эта асимметрия приводит к появлению тормозящей силы, действующей на границу, и снижает результирующую движущую силу миграции. Если движущая сила миграции границы достаточно велика, то граница отрывается от области с высокой концентрацией ионов растворенного вещества (иногда называемой облаком растворенного вещества), и когда это происходит (рисунок 9.30в), значение коэффициента подвижности границы приближается к значению коэффициента подвижности внутренних границ, определяемому уравнением (9.30).

Модели, описывающие миграцию границ зерен, контролируемую ионами растворенного вещества, были разработаны Каном [61], Стуве [62], Хиллертом и Сундманом [63] и др. Рассмотрим модель Кана, являющуюся в большей степени количественной и краткой, по сравнению с другими моделями. Эта модель имеет также преимущество в том, что коэффициент подвижности границы может быть связан непосредственно с физическими параметрами процесса роста зерен. Рассматриваемая модель одномерна и использует следующие предположения:

1. Концентрация растворенного вещества  $C$ , выраженная в долях атомов растворителя, достаточно мала (разбавленный раствор), поэтому химический потенциал растворенного вещества может быть выражен как  $\mu = \mu_0 + kT \ln C$ , где  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.

2. Между атомами растворенного вещества и границей зерна существует потенциальная энергия взаимодействия  $U$ , не зависящая от скорости миграции границы и концентрации растворенного вещества. Величина  $U$  зависит от расстояния  $x$  между ионом растворенного вещества и границей зерна.

3. Между коэффициентом подвижности  $M$  и коэффициентом диффузии  $D$  соблюдается соотношение Эйнштейна (т.е.  $M = D/kT$ ).

4. Граница движется в установившемся (стационарном) режиме, поэтому скорость миграции границы зерна  $v_b$  является постоянной.

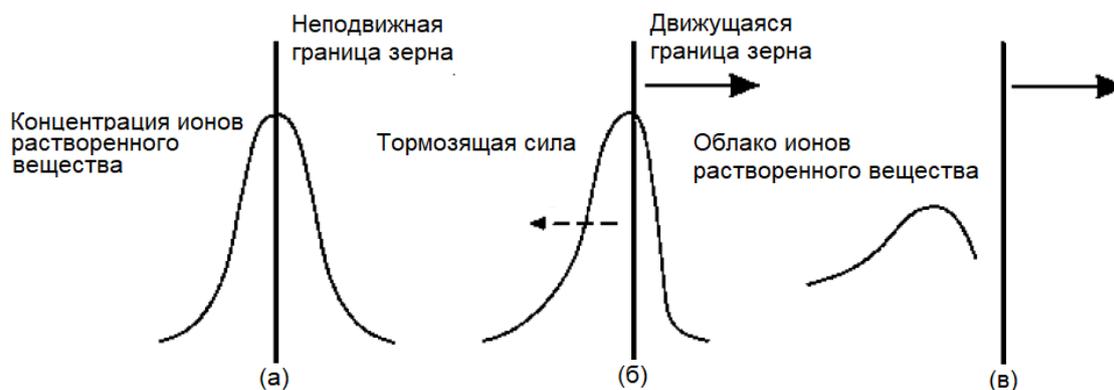


Рисунок 9.30. Схематическое изображение торможения границы зерна, вызванного сегрегацией ионов растворенного вещества. (а) Симметричное распределение ионов растворенного вещества вблизи неподвижной границы зерен. (б) Распределение ионов растворенного вещества для движущейся границы становится асимметричным, если коэффициент диффузии атомов растворенного вещества через границу отличается от коэффициента диффузии атомов растворителя. Асимметричное распределение приводит к появлению тормозящей силы. (в) Отрыв границы от облака ионов растворенного вещества

Химический потенциал атомов растворенного вещества в приграничной области принимается равным:

$$\mu = kT \ln C(x) + U(x) + U_0, \quad (9.59)$$

где  $C(x)$  и  $U(x)$  являются функциями от  $x$ , а  $U_0$  – константой, выбранной таким образом, что  $U(\infty) = 0$ .

Для условия установившегося (стационарного) режима миграции границы профиль концентрации растворенного вещества удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{dC}{dt} = -v_b \frac{dC}{dx}. \quad (9.60)$$

Согласно уравнению (7.91), поток атомов растворенного вещества определяется как:

$$J = -\frac{D_b C}{\Omega kT} \frac{d\mu}{dx}, \quad (9.61)$$

где  $D_b$  – коэффициент диффузии атомов растворенного вещества, пересекающих границу.

Используя уравнение (9.59), запишем уравнение (9.61) в виде:

$$J = -\frac{D_b}{\Omega} \frac{dC}{dx} + \frac{D_b C}{\Omega kT} \frac{dU}{dx}. \quad (9.62)$$

Теперь профиль концентрации растворенного вещества может быть рассчитан из уравнения непрерывности:

$$\frac{dJ}{dx} + \frac{1}{\Omega} \frac{dC}{dt} = 0 \quad (9.63)$$

при следующих граничных условиях:  $dC/dx=0$ ,  $dU/dx = 0$  и  $C(x) = C_\infty$  при  $x=\infty$ .

Значение концентрации  $C_\infty$  можно принять равным значению концентрации в объеме зерна. Таким образом, зависимость  $C(x)$  должна удовлетворять следующему уравнению:

$$D_b \frac{dC}{dx} + \frac{D_b C}{kT} \frac{dU}{dx} + v_b(C - C_\infty) = 0. \quad (9.64)$$

Каждый атом растворенного вещества создает силу, действующую на границу зерна, равную  $-(dU/dx)$ , следовательно, результирующая сила, вызванная действием всех атомов растворенного вещества, равна:

$$F_s = -N_v \int_{-\infty}^{\infty} [C(x) - C_\infty] \frac{dU}{dx} dx, \quad (9.65)$$

где  $N_v$  – число атомов растворителя на единицу объема.

Величина  $C(x)$ , удовлетворяющая уравнению (9.64), используется для вычисления  $F_s$  из уравнения (9.65). Приблизительное решение, справедливое как для низких, так и для высоких скоростей миграции границ, имеет следующий вид:

$$F_s = \frac{\alpha C_\infty v_b}{1 + \beta^2 v_b^2}, \quad (9.66)$$

где параметры  $\alpha$  и  $\beta$  задаются следующим образом:

$$\alpha = 4N_v kT \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sinh^2 \left[ \frac{U(x)}{2kT} \right]}{D_b(x)} dx \quad (9.67)$$

и

$$\frac{\alpha}{\beta^2} = \frac{N_v}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{dU}{dx} \right)^2 D_b(x) dx. \quad (9.68)$$

Физический смысл параметра  $\alpha$  – это тормозящая сила, вызванная действием растворенного вещества, отнесенная к единице скорости миграции и к единице концентрации растворенного элемента (при условии малых скоростей миграции), тогда как  $1/\beta$  – это скорость дрейфа, с которой атом растворенного вещества перемещается через границу зерна. Как следует из уравнения (9.67), добавки с одинаковой величиной энергии притяжения или отталкивания будут приводить к появлению одинаковой силы торможения.

Результирующая сила, действующая на границу зерна равна сумме движущей силы миграции  $F_b$  и тормозящей силы  $F_s$ , обусловленной наличием атомов растворенного вещества, то есть:

$$F = F_b + F_s = \frac{v_b}{M_b} + \frac{\alpha C_\infty v_b}{1 + \beta^2 v_b^2}, \quad (9.69)$$

где  $M_b$  – коэффициент подвижности границ зерен, определяемый уравнением (9.30).

При условии малых скоростей миграции членом  $\beta^2 v_b^2$  в уравнении (9.69) можно пренебречь, таким образом:

$$v_b = \frac{F}{\frac{1}{M_b} + \alpha C_\infty}. \quad (9.70)$$

В начальный момент времени коэффициент подвижности границы постоянен, но по мере увеличения скорости миграции граница начинает непрерывно терять ионы растворенного вещества, находящиеся в приграничной области, и при достаточно высокой скорости миграции способна оторваться от облака ионов растворенного вещества и продолжить миграцию со скоростью, характерной для чистой границы. Как показано на рисунке 9.31 на теоретической зависимости скорости миграции от движущей силы миграции, должен существовать переход от режима миграции, контролируемого ионами растворенного вещества, к режиму миграции чистой границы. Прямые наблюдения за миграцией границ зерен показывают, что движение границ не является равномерным, в какой-то момент миграция приостанавливается, как бы совершая переход между описанными выше режимами [64].

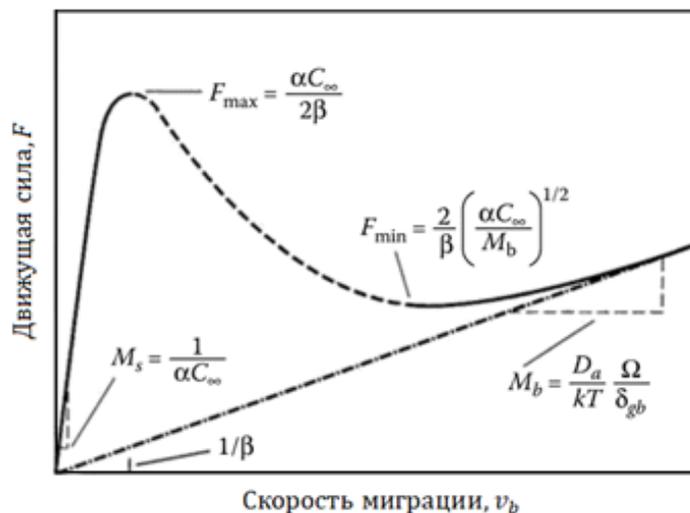


Рисунок 9.31. Зависимость движущей силы миграции от скорости миграции для случая, при котором миграция контролируется ионами растворенного вещества и случая миграции чистой границы [44]

Согласно уравнению (9.70), коэффициент подвижности  $M'_b$ , равный  $v_b/F$ , может быть записан в виде собственной компоненты  $M_b$  и компоненты, связанной тормозящим действием растворенного вещества  $M_s$ :

$$M'_b = \left( \frac{1}{M_b} + \frac{1}{M_s} \right)^{-1}, \quad (9.71)$$

где  $M'_s = 1/\alpha C_\infty$ .

Для ситуации, когда атомы растворенного вещества сегрегируют на границе зерна и центр границы испытывает наибольшее сопротивление движению, параметр  $\alpha$  может быть аппроксимирован выражением вида:

$$\alpha = \frac{4N_v kT \delta_{gb} Q}{D_b}, \quad (9.72)$$

где  $Q$  – коэффициент распределения ионов растворенного вещества между приграничной областью и объемом зерна ( $> 1$ ).

Если концентрация растворенного вещества в приграничной области равна  $QC_\infty$ , то компонента коэффициента подвижности, связанная с тормозящим действием растворенного вещества равна:

$$M_s = \frac{D_b}{4N_v kT \delta_{gb} QC_\infty}. \quad (9.73)$$

Согласно уравнению (9.73), наиболее эффективными с точки зрения снижения коэффициента подвижности границ являются такие добавки, которые приводят к снижению коэффициента зернограничной диффузии  $D_b$ , лимитирующего массоперенос иона, и имеют высокую концентрацию растворенного вещества в приграничной области  $QC_\infty$ . Некоторые системы демонстрируют поведение, соответствующее описанным выше утверждениям, например,  $\text{CeO}_2$ , легированный трехвалентными элементами [65, 66]. Однако в большинстве случаев выбор эффективной добавки затруднен из-за многообразия ролей, играемых добавками (см. Главу 11). В таблице 9.1. приведены примеры систем, для которых был успешно использован подход подавления роста зерен за счет введения добавок.

Таблица 9.1

**Примеры добавок, используемых для контроля роста зерен**

Основной элемент	Добавка	Концентрация (атом.%)	Ссылки
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Mg	0,025	[28, 67]
$\text{BaTiO}_3$	Nb, Co	0,5-1,0	[68, 69]
ZnO	Al	0,02	[70]
$\text{CeO}_2$	Y, Nd, Ca	3-5	[65, 66]
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Th	5-10	[71]
SiC	(B+C)	0,3B+0,5C	[72]

## 9.8. РОСТ ЗЕРЕН И ЭВОЛЮЦИЯ ПОР В ПОРИСТЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Процесс роста зерен при спекании многих пористых керамических систем имеет тенденции, аналогичные приведенным на рисунке 9.32, демонстрирующем поведение системы  $TiO_2$  при спекании [73]. На ранней стадии процесса спекания рост зерен ограничен, но некоторое укрупнение микроструктуры может происходить за счет развития таких процессов, как поверхностная диффузия и диффузия через газовую фазу. Изменения, происходящие в микроструктуре на ранней стадии процесса спекания, оказывают существенное влияние на ее эволюцию на более поздних стадиях. Рост зерен развивается по мере уплотнения спекающейся порошковой заготовки, но часто не является ярко выраженным до начала финальной стадии спекания, на которой поры становятся изолированными. За стадией интенсивного уплотнения с ограниченным ростом зерен следует стадия замедленного уплотнения, сопровождаемого интенсивным ростом зерен. В целом, укрупнение структуры становится заметным на поздней промежуточной и финальной стадиях спекания. Гупта [74] обнаружил, что средний размер зерна медленно и приблизительно линейно возрастает с увеличением относительной плотности до 0,85-0,90, но при дальнейшем увеличении плотности, рост зерен происходит гораздо быстрее (рисунок 9.33). Миграция границ зерен приводит к коалесценции пор, поэтому средний размер пор увеличивается (рисунок 9.34а). Считается, что такой процесс роста зерен и коалесценции пор происходит на более поздних стадиях спекания. Пример такого процесса, развивающегося на поздней стадии спекания  $UO_2$  приведен рисунке 9.34б [75].

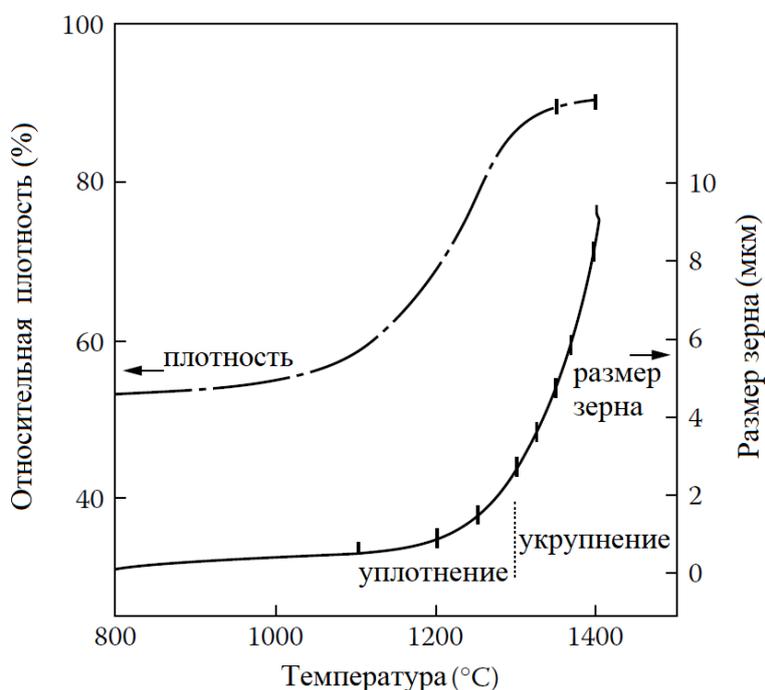


Рисунок 9.32. Зависимость плотности и размера зерна  $TiO_2$  от температуры спекания. После низкотемпературной стадии интенсивного уплотнения с ограниченным ростом зерен следует высокотемпературная стадия замедленного уплотнения, сопровождаемая интенсивным ростом зерен [73]

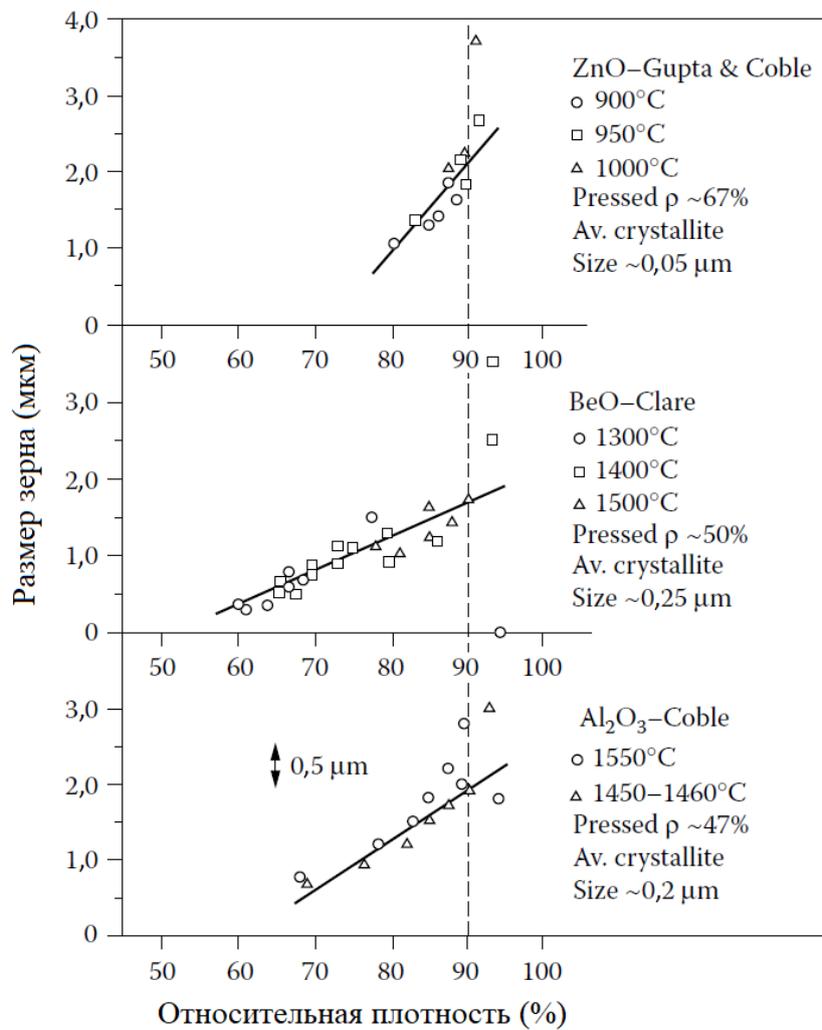


Рисунок 9.33. Графики зависимости размера зерна от плотности для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO и ZnO [74]

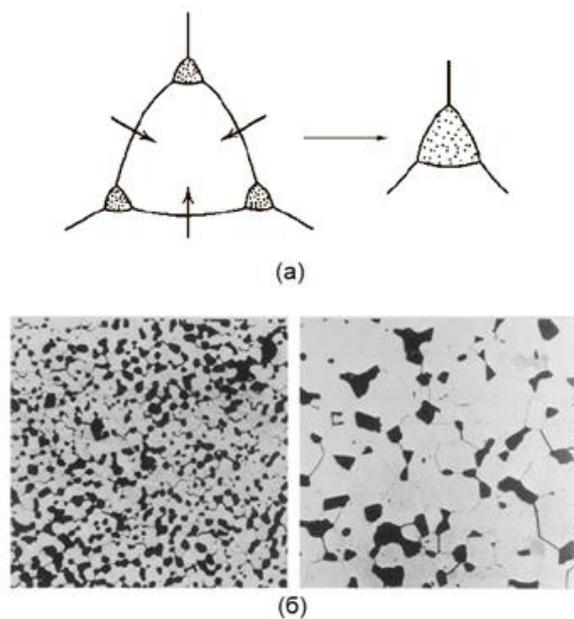


Рисунок 9.34. (а) Схематическое изображение роста зерен, сопровождающегося коалесценцией пор. (б) Рост зерен и коалесценция пор в образце UO<sub>2</sub> (T = 1600 °C, t = 2 мин, плотность 91,5%; T = 1600 °C, t = 5 ч, плотность 91,9%). Увеличение ×400 [75]

### 9.8.1. Эволюция пор во время спекания

Укрупнение микроструктуры во время спекания обычно рассматривается с точки зрения скорости роста зерен. Однако более реалистичным представлением спекающейся порошковой заготовки является представление о сетке соприкасающихся зерен, пронизанных сетью пор, поэтому понимание эволюции такой сетки также необходимо для более широкого понимания эволюции микроструктуры пористых систем. На рисунке 9.35 приведен пример сетки пор в частично спекенной заготовке из оксида цинка ZnO (относительная плотностью 0,73). Фотографии представляют собой стереопару реплики сетки пор, полученной из эпоксидной смолы. Реплика была получена следующим способом: (1) частично спекенная порошковая заготовка пропитывалась эпоксидной смолой под высоким давлением, (2) эпоксидная смола отверждалась, (3) ZnO удалялся путем растворения в кислотах. С помощью этого метода нельзя увидеть закрытые поры, но он позволяет оценить сложность сетки пор в реальном порошковом компакте.

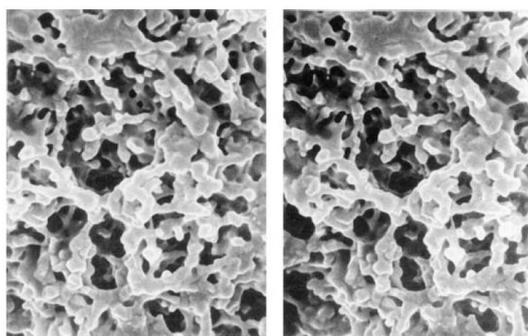


Рисунок 9.35. Стереопара реплики порового пространства в частично спекенной порошковой заготовке из ZnO (относительная плотностью 0,73)

В порошковой заготовке, полученной из плотных частиц порошка, все поры связаны между собой (существует открытая сетка пор). По мере спекания все большая часть открытых пор преобразуется в закрытые. Это преобразование, однако, зависит от однородности упаковки частиц порошка. Для заготовок с неоднородной упаковкой частиц характер изменения открытой и закрытой пористости может быть аналогичен приведенным на рисунке 9.36 зависимостям для порошка  $UO_2$ , сформированного в пресс-форме [76].

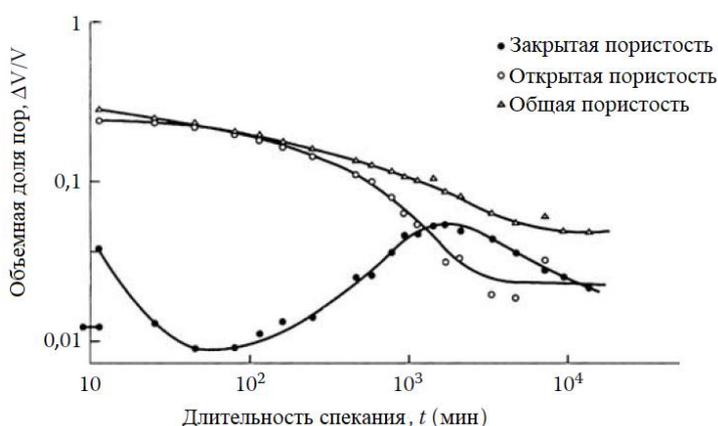


Рисунок 9.36. Изменение пористости при спекании порошковой заготовки  $UO_2$  при температуре  $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  [76]

В начальный момент времени общая относительная пористость заготовки  $UO_2$  составляла 0,37 и состояла из открытой пористости 0,36 и закрытой пористости 0,01. Во время спекания при температуре  $T = 1400$  °С открытая пористость постоянно уменьшалась, тогда как закрытая пористость сначала увеличилась до значения, равного 0,04, а затем вернулась к значению 0,01. Такое изменение закрытой пористости в начальный момент времени может быть связано со спеканием плотных агломератов. Когда открытая пористость снизилась до 0,15, закрытая пористость снова начала увеличиваться и достигла максимального значения, равного 0,05, после чего снизилась при дальнейшем спекании. Для заготовки с однородной упаковкой частиц порошка резонно полагать, что переход к закрытой пористости произойдет позже и более внезапно. По сравнению с результатами для  $UO_2$ , приведенными на рисунке 9.36, большая доля пор может оставаться в виде открытой сетки даже после достижения заготовкой относительной плотности, равной 0,90.

Эволюция сетки пор трудно поддается количественному анализу. До сих пор было предпринято очень немного попыток получения подробной стереологической характеристики эволюции сетки пор. Такая характеристика очень трудоемка и требует детальной количественной микроскопии серии частично спеченных образцов. На основе таких стереологических наблюдений Рейнс и ДеХофф [77] пришли к выводу, что эволюция сетки пор содержит особенности, сравнимые с особенностями других процессов топологического преобразования, таких как рост зерен в плотных поликристаллических твердых телах (см. раздел 9.5.3). Сетка из пор, состоящая из поровых каналов и точек их соединений, изменяется путем разрушения поровых каналов и формирования новой сетки с меньшей связностью (рисунок 9.37). Хотя топологическая модель дает более реалистичную картину процесса эволюции сетки пор, она не дает информации о кинетике процесса укрупнения или о том, каким образом им можно управлять.

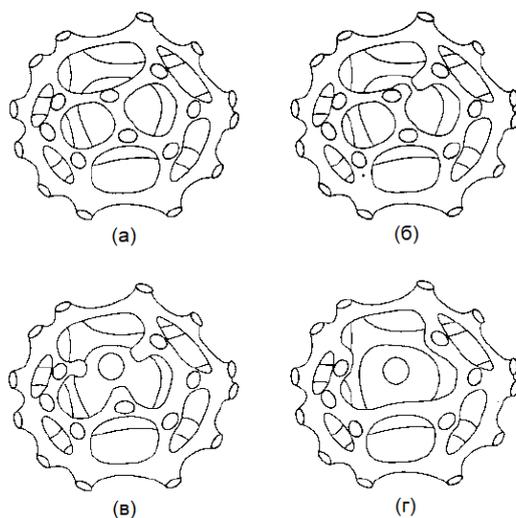


Рисунок 9.37. Последовательность разрушения поровых каналов в пористом спекающемся твердом теле. Последовательное разрушение поровых каналов можно представить как процесс укрупнения, в результате которого остается более крупная сетка пор и изолированные поры [77]

### 9.8.2. Термодинамика взаимодействия границ зерен и пор

Как было показано в Главе 8, поведение поры зависит от характера изменения свободной энергии системы. Растворение поры (уменьшение в размерах) сопровождается *снижением* свободной энергии системы, вызванным сокращением площади поверхности поры и *увеличением* площади границ зерен. Для растворения поры снижение свободной энергии системы, связанное с сокращением площади ее поверхности должно быть больше

увеличения свободной энергии системы, связанного с увеличением площади границ зерен. Следует также напомнить (см. рисунок 8.4), что равновесная форма поры определяется значением двугранного угла  $\psi$ , описываемого следующим выражением:

$$\cos \frac{\psi}{2} = \frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}}, \quad (9.74)$$

где  $\gamma_{sv}$  и  $\gamma_{gb}$  – силы поверхностного натяжения границы раздела зерно-пора и зерно-зерно, соответственно.

Рассмотрим двумерную пору с двугранным углом  $\psi = 120^\circ$ , окруженную зернами в количестве  $N$  штук. Число  $N$  называется *координационным числом поры*. По аналогии с приведенным ранее описанием зерна, окруженного другими зернами, пора имеет прямые стороны (ребра) при  $N = 6$ , выпуклые стороны при  $N < 6$  и вогнутые стороны при  $N > 6$  (рисунок 9.38). Поверхности (границы) поры будут двигаться к центру ее кривизны, поэтому пора с  $N < 6$  будет уменьшаться в размерах, а с  $N > 6$  – увеличиваться. Пора является метастабильной при  $N = 6$ , и это число называется *критическим координационным числом поры* и обозначается как  $N_c$ . Действительно, можно показать, что при изменении размеров поры с выпуклыми сторонами (при  $N < 6$ ) снижение поверхностной энергии превосходит повышение энергии границ зерен, тогда как при изменении размеров поры с вогнутыми сторонами (при  $N > 6$ ) снижение поверхностной энергии поры оказывается меньше повышения энергии границ зерен. Для метастабильной поры ( $N = 6$ ) изменение поверхностной энергии равно изменению энергии границы зерна. Рассмотрим другую пору, например, с двугранным углом  $\psi = 60^\circ$ , для которой  $N_c = 3$ . Общей закономерностью является снижение величины  $N_c$  при уменьшении значения двугранного угла. Эти два параметра связаны простым геометрическим соотношением, представленным в виде  $\psi = (180N_c - 360)/N_c$ .

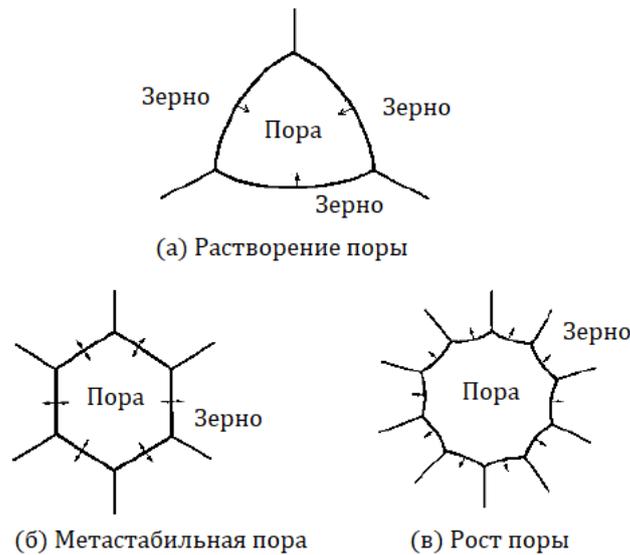


Рисунок 9.38. Стабильность двумерной поры с двугранным углом  $\psi = 120^\circ$

Приведенный выше геометрический подход к описанию стабильности двумерной поры может быть распространен и для трехмерного случая, в котором пора будет представлять собой многогранник. Такой анализ был выполнен Кингери и Франсуа [78]. Если принять  $r_s$  за радиус кривизны сферы, описанной вокруг поры, имеющей форму многогранника и окруженную зернами, то отношение  $r_s$  к радиусу кривизны поры  $r$  будет зависеть как от величины двугранного угла, так и от координационного числа поры (рисунок 9.39).

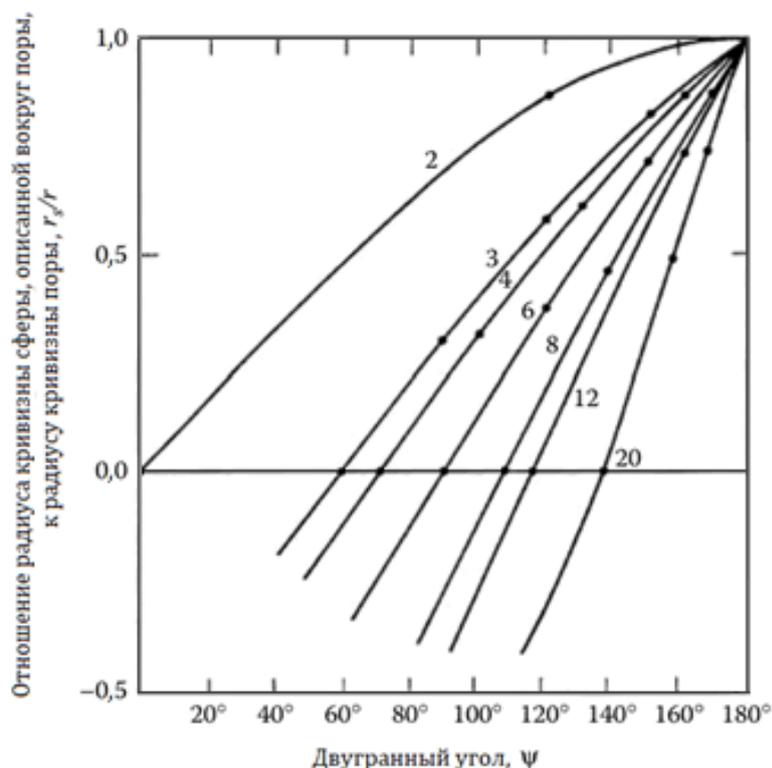


Рисунок 9.39. Зависимость  $r_s/r$  от величины двугранного угла и координационного числа поры (значение приведено на кривых) [78]

Когда поверхности (границы) поры становятся плоскими ( $r = \infty$ ), пора становится метастабильной и не изменяется в размерах, отношение  $r_s/r$  стремится к нулю, и это условие определяет значение  $N_c$ . Зависимость  $N_c$  от величины двугранного угла приведена на рисунке 9.40. Как видно из рисунка 9.40, для поры с двугранным углом, равным  $120^\circ$ , значение  $N_c = 12$ , поэтому пора с  $N < 12$  будет уменьшаться в размерах, а пора с  $N > 12$  будет расти. Уточнение, выполненное Кэнноном [79], указывает на то, что поры с  $N > N_c$  могут и не показывать непрерывного роста, а достигают некоторого предельного размера.

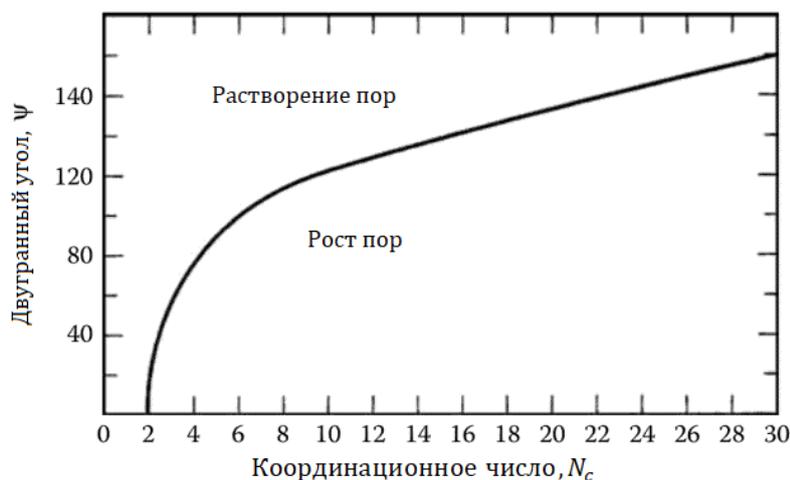


Рисунок 9.40. Условия стабильности пор в зависимости от величины координационного числа (трехмерный случай) [78]

Из приведенного выше описания следует, что плохо уплотненный порошок, содержащий поры большого размера (по сравнению с размером частиц порошка), будет плохо поддаваться уплотнению, особенно в случае малого двугранного угла пор, поскольку координационное число таких пор велико. На практике эта проблема решается за счет использования порошковых заготовок с достаточно высокой начальной плотностью и достаточно равномерным распределением пор по размерам. Это достигается путем использования холодного изостатического прессования порошковых заготовок или путем использования коллоидных методов обработки порошка, что сводит к минимуму долю пор, имеющих  $N > N_c$ .

### 9.8.3. Кинетика и механизмы роста зерен в пористых твердых телах

Рост зерен в пористой керамике является сложным процессом, но, тем не менее, несколько предельных случаев этого процесса могут быть рассмотрены. Рост зерен в очень пористой керамике (что характерно для ранней стадии спекания) ограничен из-за сложности микроструктуры спекающейся системы, и поэтому подробный анализ этого процесса проведен не был. Рассмотрим этот процесс качественно. Рост зерен в менее пористой керамике (что характерно для поздней стадии спекания), обычно анализируется с позиции идеализированной микроструктуры, состоящей из сферической поры, расположенной на изолированной границе зерен.

#### 9.8.3.1. Рост зерен в очень пористых твердых телах

Рассмотрим модель, состоящую из двух сферических частиц, разделенных границей зерна. Такую модель можно принять в качестве грубого приближения микроструктуры на начальной стадии спекания. В этой модели миграция границы затруднена. Как показано на рисунке 9.41, условие равновесия сил поверхностного натяжения межфазных границ требует сохранения величины двугранного угла в области перешейка (в области соприкосновения свободных поверхностей двух частиц). Миграция границы повлечет за собой существенное *увеличение* площади границы. Такой рост зерна будет энергетически не выгоден системе, если только не будут задействованы другие процессы, приводящие к снижению общей энергии системы.

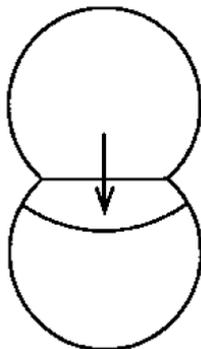


Рисунок 9.41. Схематическое изображение идеализированной микроструктуры на начальной стадии спекания. Рост зерна увеличивает общую площадь границы между двумя сферами. Условие сохранения величины двугранного угла приводит к формированию такой кривизны границы, которая препятствует росту зерна

Описание одного из возможных способов роста зерен в таких условиях, основанное на наблюдениях за укрупнением микроструктуры порошковых заготовок из  $Al_2O_3$ , было предложено Грешковичем и Лэем [80]. На рисунке 9.42 приведен процесс развития пористой микроструктуры  $Al_2O_3$  во время спекания при температуре  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ . Порошковая заготовка (рисунок 9.42а) состоит из индивидуальных (отделенных друг от друга) зерен и большого количества открытых пор. При переходе от рисунка 9.42а к рисунку 9.42б относительная плотность керамики увеличивается с 0,31 до 0,40, но даже в таких очень пористых структурах средний размер зерен увеличился почти вдвое.

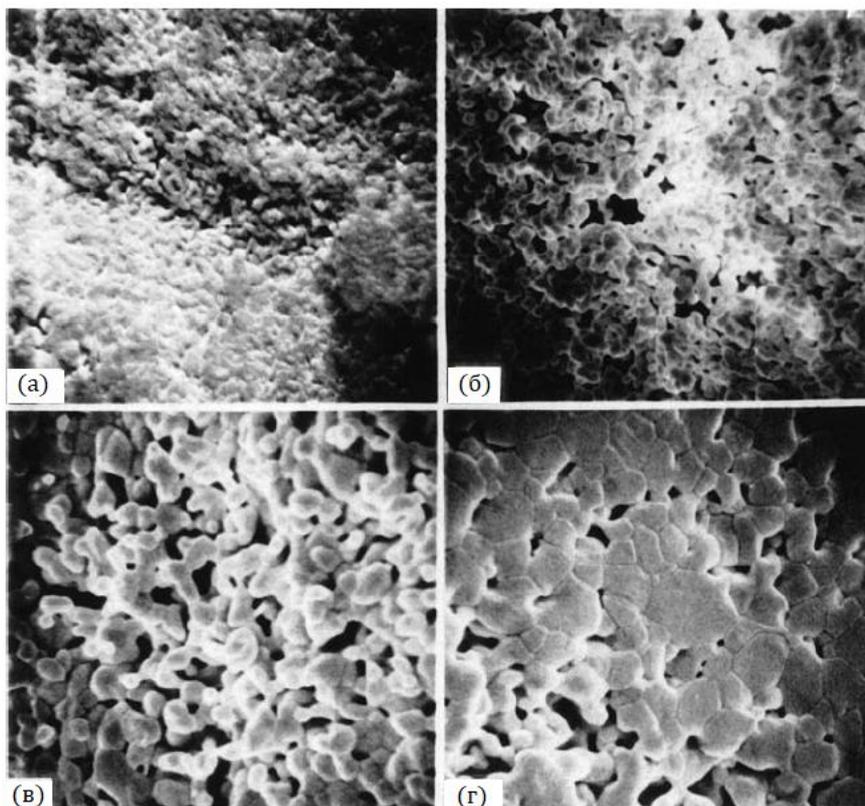


Рисунок 9.42. Развитие пористой микроструктуры порошковой заготовки из  $Al_2O_3$ , легированного  $MgO$ , во время спекания при температуре  $1700\text{ }^\circ\text{C}$ . (а) Исходная порошковая заготовка, (б) 1 мин, (в) 2,5 мин и (г) 6 мин (увеличение  $\times 5000$ ) [80]

Модель, предложенная Грешковичем и Лэем, приведена на рисунке 9.43 для случая двух спекающихся частиц и случая нескольких спекающихся частиц. Предполагается, что для двух частиц, различающихся по размерам, поверхностная диффузия способствует округлению частиц и росту перешейка между ними. Возможность миграции границы зависит от того, допускается ли это конкретной конфигурацией спекающихся частиц (при движении границы должно происходить уменьшение общей энергии системы). Предполагается, что в случае двух спекающихся частиц поверхностная диффузия приводит к изменению конфигурации частиц (округлению), способствующему благоприятному перемещению границы. Скорость миграции границы зависит от разницы начальных размеров частиц: чем больше разница в размере, тем больше кривизна границы и тем больше движущая сила миграции, заставляющая границу двигаться в сторону меньшей частицы. Общая скорость процесса укрупнения определяется скоростью роста перешейка между частицами, поскольку она существенно ниже скорости миграции границы.

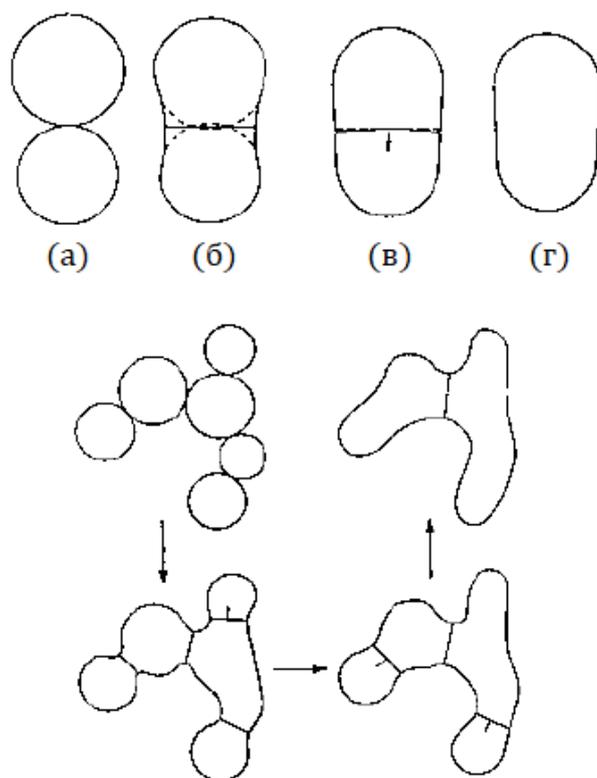


Рисунок 9.43. Схематическое изображение процесса роста зерен в пористых порошковых заготовках. Стрелки на границах зерен указывают направление их движения. *Сверху* – две частицы: (а) частицы немного различаются по размерам; (б) рост перешейка за счет действия механизма поверхностной диффузии; (в) миграция границы зерна; и (г) рост зерна. *Снизу* – несколько спекающихся частиц [80]

Грешкович и Лей считали поверхностную диффузию доминирующим механизмом массопереноса, обеспечивающим рост перешейка, однако массоперенос через газовую фазу также может играть важную роль при спекании систем, для которых характерно достаточно высокое значение давления насыщенных паров при нагреве. Более того, укрупнение микроструктуры, контролируемое ростом перешейка, не является единственным процессом, протекающим в системах, обладающих высокой пористостью. Порошковая заготовка с неоднородной упаковкой частиц спустя некоторое время после начала спекания будет содержать как достаточно пористые области, так и достаточно плотные (рисунок 9.42г). Укрупнение такой микроструктуры будет контролироваться двумя независимыми процессами: (1) ростом перешейка между частицами в достаточно пористых областях и (2) миграцией границ, обусловленной их кривизной, в достаточно плотных областях.

Другой способ роста зерен в пористых порошковых заготовках был описан Эдельсоном и Глейзером [81]. Как показано на рисунке 9.44а, если в области перешейка между частицами существует большое различие в размерах зерен, то устранение границ мелких зерен за счет продвижения границы большого зерна приводит к снижению общей энергии системы. Таким образом, более мелкие зерна могут быть поглощены растущим крупным зерном. На рисунке 9.44б показано, что рост зерен может также привести к захвату пор – процессу, ограничивающему достижение высокой плотности конечного изделия. Однако этот процесс менее вероятен на ранних стадиях спекания, поскольку довольно крупные, образующие протяженную сетку и расположенные близко друг к другу поры существенно тормозят миграцию границы.

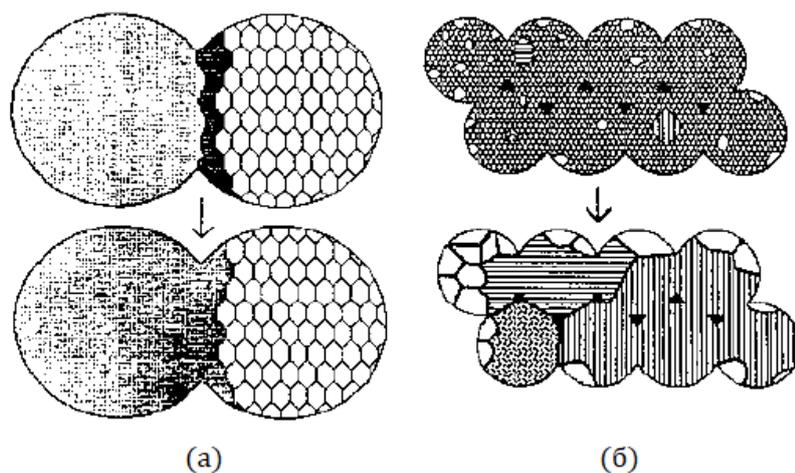


Рисунок 9.44. Рост зерен внутри агломератов. (а) Рост крупного зерна происходит за счет постепенного поглощения более мелких зерен. (б) Рост крупных зерен на ранней стадии спекания. Полученная микроструктура может содержать несколько крупных зерен, образовавшихся в результате аномального роста внутри агломерата [81]

### 9.8.3.2. Рост зерен в менее пористых твердых телах

Рост зерен на поздних стадиях спекания часто рассматривается с использованием идеализированной модели микроструктуры, состоящей из мелких изолированных сферических пор, расположенных на границах зерен. Используемый подход заключается в рассмотрении изолированной области границы зерна, содержащей одну пору. Также предполагается, что кинетические уравнения, полученные для такой модели, отражают усредненное поведение всей системы. Используя этот же подход, предположим, что микроструктура системы является однородной. Этот подход сравним с подходом Бурка и Тарнбалла для плотных твердых тел, но с дополнительным усложнением, связанным с взаимодействием поры и границы зерна.

Можно выделить два случая в зависимости от того, являются ли поры *неподвижными* или *подвижными*. Случай неподвижных пор, расположенных на границах зерен может быть описан с точки зрения возникновения тормозящей силы Зинера, рассмотренной ранее. Если тормозящая сила, вызванная наличием пор, достаточно велика, граница будет закреплена, и ее миграция прекратится. При этом предельный размер зерна  $G_L$ , будет определяться следующим выражением:

$$G_L = \frac{2\alpha r}{3P} \quad (9.75)$$

где  $r$  – радиус поры,  $P$  – пористость (доля пор), а  $\alpha$  – геометрический фактор, зависящий от формы поры.

Если тормозящая сила, вызванная наличием пор, недостаточна, граница оторвется от пор, оставляя их запертыми внутри зерен. Наблюдения микроструктур реальных керамических материалов не дают убедительных доказательств в пользу справедливости уравнения (9.75). Вместо этого большинство наблюдений свидетельствует в пользу наличия подвижных пор.

### 9.8.3.3. Коэффициент подвижности пор

Движущаяся граница зерен может увлекать за собой расположенные на ней мелкие изолированные поры. Это связано с тем, что в результате движения, вызванного кривизной границы, на пору начинает действовать сила, приводящая к изменению ее

геометрической формы (рисунок 9.45). Передняя поверхность поры становится менее изогнутой, чем задняя. Разница в кривизне поверхностей приводит к возникновению разности химического потенциала, приводящего к появлению массопереноса, направленного от передней поверхности поры к задней. В результате этого пора движется вперед в направлении движения границы зерен. Массоперенос, направленный от передней поверхности поры к задней, может происходить по трем независимым механизмам: через газовую фазу (испарение/конденсация), с помощью поверхностной диффузии или с помощью объемной диффузии.

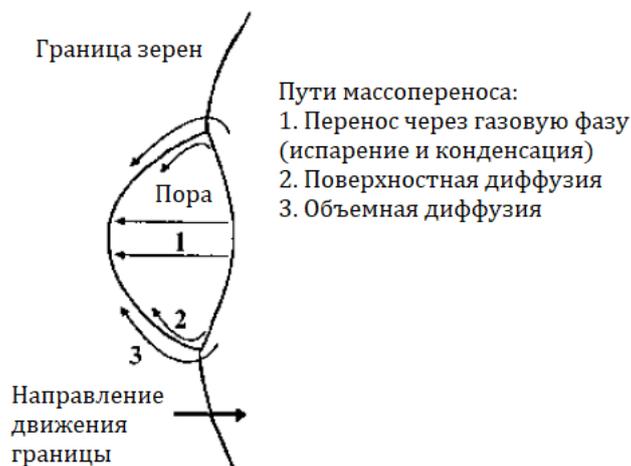


Рисунок 9.45. Возможные пути массопереноса для поры, движущейся с границей зерен

Уравнение для коэффициента подвижности поры  $M_p$  может быть найдено с использованием выражения, описывающего поток вещества, направленный от передней поверхности поры к задней. По аналогии со случаем движущейся границы, скорость движения поры  $v_p$  определяется произведением движущей силы и коэффициента подвижности:

$$v_p = M_p F_p, \quad (9.76)$$

где  $F_p$  – движущая сила, действующая на пору.

Рассмотрим пору со средним радиусом  $r$ , в которой массоперенос осуществляется путем поверхностной диффузии в направлении от передней поверхности к задней [82]. Выражение, описывающее суммарный поток атомов, имеет следующий вид:

$$J_s A_s = \left( \frac{D_s}{\Omega k T} F_a \right) 2\pi r \delta_s, \quad (9.77)$$

где  $J_s$  – поток атомов,  $A_s$  – площадь, на которой происходит поверхностная диффузия,  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии,  $\Omega$  – атомный объем,  $F_a$  – движущая сила, действующая на один атом,  $\delta_s$  – толщина слоя, в котором происходит поверхностная диффузия,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Если пора продвигается вперед на расстояние  $dx$  за время  $dt$ , то объем вещества, который должен быть перемещен с передней поверхности за единицу времени, равен  $\pi r^2 dx/dt$ . Приравняв число перемещенных атомов к величине суммарного потока, получим:

$$\frac{\pi r^2 dx}{\Omega dt} = - \frac{D_s 2\pi r \delta_s}{\Omega k T} F_a, \quad (9.78)$$

где отрицательный знак в правой части уравнения показывает, что поток вещества противоположен направлению движения поры.

Работа, затрачиваемая на перемещение поры на расстояние  $dx$ , равна работе, необходимой для перемещения  $\pi r^2 dx / \Omega$  атомов на расстояние, равное  $2r$ , следовательно:

$$F_p dx = -F_a \frac{\pi r^2 dx}{\Omega} 2r. \quad (9.79)$$

Подстановка в (7.79) выражения для  $F_a$  из (9.78) дает:

$$F_p = \frac{\pi r^4 k T dx}{D_s \delta_s \Omega dt}. \quad (9.80)$$

Предположив, что скорость движения поры  $v_p$  равна  $dx/dt$ , выражение для коэффициента подвижности поры примет вид:

$$M_p = \frac{D_s \delta_s \Omega}{\pi r^4 k T}. \quad (9.81)$$

Выражение для коэффициента подвижности поры для случая действия механизма переноса вещества через газовую фазу или механизма объемной диффузии может быть получено аналогичным способом. Обобщение параметров, описывающих движение пор и границ приведено в таблице 9.2.

Как видно из таблицы 9.2, для всех трех механизмов массопереноса величина  $M_p$  имеет сильную зависимость от  $r$  (быстро уменьшаясь с увеличением  $r$ ). Мелкие поры обладают высоким коэффициентом подвижности и поэтому лучше удерживаются на движущейся границе во время роста зерна. На практике, способы предотвращения отрыва границ зерен от пор (способы предотвращения аномального роста зерен) основаны главным образом на снижении величины  $M_b$  за счет введения добавок, образующих со спекаемым материалом твердый раствор.

Таблица 9.2

**Параметры, описывающие движение пор и границ [1]**

А. Коэффициент подвижности <sup>а</sup>		
$M_p$	Коэффициент подвижности сферической поры; миграция по наиболее быстрому механизму из:	
	(а) поверхностной диффузии	$\frac{D_s \delta_s \Omega}{\pi r^4 k T}$
	(б) объемной диффузии	$\frac{D_l \Omega}{f \pi r^3 k T}$
	(в) массопереноса через газовую фазу	$\frac{D_g d_g \Omega}{2 k T d_s \pi r^3}$
$M_b$	Коэффициент подвижности границы зерен	
	Чистая система	$\frac{D_a \Omega}{k T \delta_{gb}}$
	Твердый раствор	$\frac{\Omega}{k T \delta_{gb}} \left( \frac{1}{D_a} + \frac{4 N_V \Omega Q C_\infty}{D_b} \right)^{-1}$

В. Движущая сила миграции <sup>b</sup>		
$F_p$	Максимальная тормозящая сила, действующая со стороны поры на границу	$\pi r \gamma_{gb}$
$F_b$	Сила, приходящаяся на единицу площади границы, свободной от пор	$\frac{\alpha \gamma_{gb}}{G}$

<sup>a</sup>  $f$  – коэффициент корреляции;  $d_g$  – плотность в газовой фазе ионов, контролирующих диффузию;  $d_s$  – плотность в твердой фазе ионов, контролирующих диффузию.

<sup>b</sup>  $\alpha$  – геометрическая константа, зависящая от формы зерна (например,  $\alpha = 2$  для сферических зерен).

#### 9.8.4. Кинетика взаимодействия границ зерен и пор

Приведенное выше описание коэффициента подвижности пор позволяет перейти к анализу того, каким образом взаимодействие между порами и границами зерен оказывает влияние на кинетику роста зерен. Рассмотрим два случая: (1) поры отрываются от границы при ее миграции и (2) поры продолжают оставаться на границе, несмотря на ее миграцию.

Отрыв поры от границы зерен будет происходить тогда, когда  $v_p < v_b$ , и это условие также может быть записано в виде:

$$F_p M_p < F M_b, \quad (9.82)$$

где  $F$  – эффективная движущая сила миграции границы.

Если  $F_d$  – это тормозящая сила, действующая со стороны поры на границу зерна, то согласно третьему закону Ньютона,  $F_d$  равна по модулю и противоположна по знаку силе  $F_p$ . Для единичной площади границы, на которой имеется  $N_A$  пор, уравнение (9.82) может быть записано в виде:

$$F_p M_p < (F_b - N_A F_p) M_b, \quad (9.83)$$

где  $F_b$  – движущая сила миграции чистой (не содержащей пор) границы, обусловленная ее кривизной.

При перегруппировке уравнения (9.83) условие отрыва пор от границы зерен примет следующий вид:

$$F_b > N_A F_p + \frac{M_p F_p}{M_b}. \quad (9.84)$$

Условием того, что поры продолжают оставаться на границе, несмотря на ее миграцию, является равенство  $v_p = v_b$ , которое также может быть записано в виде:

$$F_p M_p = (F_b - N_A F_p) M_p. \quad (9.85)$$

Если  $v_p = F_p M_p = v_b$ , то выражение (9.85) примет вид:

$$v_b = F_b \frac{M_p M_b}{N_A M_b + M_p}. \quad (9.86)$$

Рассмотрим два предельных случая.

Если  $N_A M_b \gg M_p$ , то:

$$v_b = F_b \frac{M_p}{N_A} \quad (9.87)$$

Эффективная движущая сила миграции границы зерна равна  $F = F_b - N_A F_p$ , и использование уравнения (9.85) дает  $F = v_p / M_b$ . Подставив  $v_p = v_b = F_b M_p / N_A$ , получим  $F = F_b M_p / N_A M_b \ll F_b$ . Движущая сила миграции границы практически уравновешивается тормозящей силой, действующей на границу со стороны пор. В этом случае движение границы ограничивается подвижностью пор. Этот режим роста зерен называется *ростом зерен, контролируемым порами*.

Другой предельный случай:  $N_A M_b \ll M_p$ , тогда:

$$v_b = F_b M_b \quad (9.88)$$

Тормозящая сила, действующая на границу со стороны пор равна  $N_A F_p = N_A (F_b M_b / M_p) \ll F_b$ . Наличие пор практически не оказывает влияния на скорость миграции границ зерен. Этот режим роста зерен называется *ростом зерен, контролируемым границами зерен*.

### 9.8.5. Кинетика роста зерна

Рассмотрим уравнение, описывающее кинетику роста зерен в упрощенной модели, состоящей из практически сферических изолированных пор, распложенных на границе зерен. Рассмотрим ситуацию, когда рост зерна контролируется подвижностью пор. Если миграция пор определяется механизмом поверхностной диффузии, то уравнения (9.81) и (9.87) дают следующее выражение для скорости миграции границы:

$$v_b \approx \frac{dG}{dt} = \frac{F_b D_s \delta_s \Omega}{N_A k T \pi r^4} \quad (9.89)$$

Приняв  $F_b \sim 1/G$ ,  $N_A \sim 1/X^2 \sim 1/G^2$ , где  $X$  – расстояние между порами, и предполагая, что укрупнение микроструктуры происходит за счет роста зерен и коалесценции пор так, что  $r \sim G$ , уравнение (9.89) может быть записано в виде:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{K_1}{G^3} \quad (9.90)$$

где  $K_1$  – константа при заданной температуре.

Интегрирование уравнения (9.90) дает:

$$G^4 = G_0^4 + K_2 t, \quad (9.91)$$

где  $G_0$  – размер зерна при  $t = 0$ , а  $K_2$  – константа.

Аналогичным образом могут быть получены уравнения, описывающие кинетику роста зерен и для других механизмов, определяющих миграцию пор.

Значения показателя степени роста зерен  $m$  для обобщенной формы уравнения  $G^m = G_0^m + Kt$  приведены в таблице 9.3. За исключением механизма, предполагающего растворение частиц второй фазы ( $m = 1$ ), значения  $m$  лежат в диапазоне от 2 до 4. Для многих керамических материалов  $m = 3$ , и как видно из таблицы 9.3, это значение может соответствовать по крайней мере пяти различным механизмам, определяющим рост зерен. По этой причине придание физического смысла величине  $m$ , определенной на основе данных о росте зерен, может быть весьма сомнительным. Более того, описание

экспериментальных данных с использованием целочисленных значений  $m$ , может быть ошибочным, поскольку одновременное действие нескольких механизмов, вероятно, будет приводить к получению дробных значений  $m$ . Следует также помнить о приближениях, использованных при выводе кинетического уравнения роста зерен, таких как: однородность структуры исходной порошковой заготовки, изотропность энергии границ зерен, наличие изолированных сферических пор на границах зерен. В реальных порошковых заготовках эти условия выполняются редко.

Таблица 9.3.

**Показатель степени роста зерен  $m$   
в уравнении  $G^m = G_0^m + Kt$  для различных механизмов [1]**

Механизм <sup>a</sup>	$m$
Рост зерен, контролируемый порами	
Поверхностная диффузия	4
Объемная диффузия	3
Перенос через газовую фазу (давления газа $p$ постоянно)	3
Перенос через газовую фазу ( $p = 2\gamma_{sv}/r$ )	2
Рост зерен, контролируемый границами зерен	
Чистый материал	2
Система, содержащая частицы второй фазы	
Коалесценция второй фазы за счет объемной диффузии	3
Коалесценция второй фазы за счет зернограницной диффузии	4
Растворение второй фазы	1
Диффузия через непрерывную вторую фазу	3
Система, содержащая добавки в виде твердого раствора	
Торможение, вызванное сегрегацией ионов растворенного вещества (низкая растворимость)	3
Торможение, вызванное сегрегацией ионов растворенного вещества (высокая растворимость)	2

<sup>a</sup> Кинетика роста зерен, контролируемого порами, приведена для случая, когда отрыв пор от границ связан с размером зерна, т.е. число пор, приходящихся на единицу площади границы равно  $N_A \sim 1/G^2$ . Изменение этого значения в процессе роста зерен будет приводить к изменению кинетики роста.

## 9.9. ПРОЦЕСС ОДНОВРЕМЕННОГО УПЛОТНЕНИЯ И РОСТА ЗЕРЕН

Ранее в этой книге процессы уплотнения и роста зерен (укрупнения) при твердофазном спекании рассматривались отдельно. Однако, как показано на рисунке 9.46 для микроструктуры, характерной для конечной стадии спекания, эти два процесса происходят одновременно, и характер одного процесса влияет на скорость протекания другого. Для того, чтобы понять процесс спекания и научиться им управлять необходимо рассмотреть эти два процесса, а также изучить их взаимодействие. При рассмотрении этого взаимодействия следует помнить, что каждый процесс сам по себе достаточно сложен и используемые модели дают лишь качественные представления. В этой связи представляется маловероятным, что детальный теоретический анализ связи процессов уплотнения и укрупнения существенно расширит понимание процесса спекания. Более простой подход, направленный на получение качественного представления о взаимодействии процессов уплотнения и укрупнения, может оказаться более полезным с практической точки зрения.

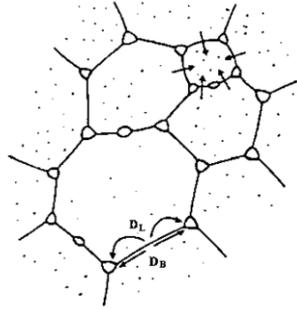


Рисунок 9.46. Финальная стадия спекания порошковой заготовки.

Уменьшение свободной энергии системы связано с действием двух процессов:

- (1) процесса уплотнения (нижняя часть рисунка), где стрелками показано направление потока атомов, и (2) процесса укрупнения или роста зерен (вверху справа), где стрелками показано направление движения границ [90]

### 9.9.1. Модель Брука

Брук [83] разработал подход для описания процесса одновременного уплотнения и роста зерен, а также описал условие перехода к режиму аномального роста зерен. Используя идеализированную микроструктуру на конечной стадии спекания, состоящую из почти сферической поры, расположенной на изолированной границе зерна, Брук определил условие перехода от миграции, контролируемой порой, к миграции свободной границы или миграции, сдерживаемой сегрегацией ионов растворенного вещества. Рассматривается два случая – когда поры остаются на границе, и когда отрываются от нее. Условие такого перехода зависит от размера зерна  $G$  и размера пор  $2r$ . Как было показано ранее, условие нахождения поры на мигрирующей границе определяется двумя предельными случаями: *ростом зерен, контролируемым порами* и *ростом зерен, контролируемым границами зерен*. Состояния системы, лежащие между этими двумя предельными случаями, могут быть изображены в виде кривой, называемой *кривой равной подвижности*, определяемой из условия, что коэффициент подвижности поры равен коэффициенту подвижности границы, то есть:

$$N_A M_b = M_p. \quad (9.92)$$

Если предположить, что миграция пор обусловлена *поверхностной диффузией*, то соответствующие соотношения для  $M_b$  и  $M_p$  могут быть найдены из таблицы 9.2. При использовании приближения  $N_A \sim 1/X^2$ , где  $X$  – расстояние между порами, и принимая, что  $X \approx G$ , уравнение (9.88) дает:

$$G_{em} = \left( \frac{D_a \pi}{D_s \delta_s \delta_{gb}} \right)^{\frac{1}{2}} r^2. \quad (9.93)$$

где  $G_{em}$  – размер зерна, определяемый условием равной подвижности поры и границы.

В логарифмических координатах график зависимости  $G$  от  $2r$  (рисунок 9.47) даст условие равной подвижности, имеющее вид прямой линии с наклоном, равным 2.

При определении условий отрыва границы от поры следует помнить о том, что максимальная сила, действующая со стороны границы зерна на пору и обеспечивающая ее перемещение, определяется уравнением (9.51), то есть:

$$F_p^{max} = \pi r \gamma_{gb}. \quad (9.94)$$

Следовательно, максимальная скорость, которую может развить пора, равна:

$$v_p^{max} = M_p F_p^{max}. \quad (9.95)$$

Если скорость движения границы с прикрепленной к ней порой превысит  $v_p^{max}$ , то произойдет отрыв поры от границы. Поэтому предельное условие для отрыва может быть записано как:

$$v_b = v_p^{max}. \quad (9.96)$$

Подставляя  $v_b$  из уравнения (9.86), получим:

$$\frac{M_b M_p}{N_A M_b + M_p} F_b = M_p F_p^{max}. \quad (9.97)$$

Приняв  $N_A \sim 1/X^2$  и подставив другие параметры из таблицы 9.2, получим:

$$G_{sep} = \left( \frac{\pi r}{X^2} + \frac{D_s \delta_s \delta_{gb}}{D_a r^3} \right)^{-1}, \quad (9.98)$$

где  $G_{sep}$  – размер зерна, при котором граница отрывается от поры. Предполагая, что  $X \approx G$ , уравнение (9.98) можно записать в следующем виде:

$$\left( \frac{D_s \delta_s \delta_{gb}}{D_a r^3} \right) G_{sep}^2 - G_{sep} + \pi r = 0. \quad (9.99)$$

Решение этого квадратичного уравнения задает *кривую отрыва* показанную на рисунке 9.47.

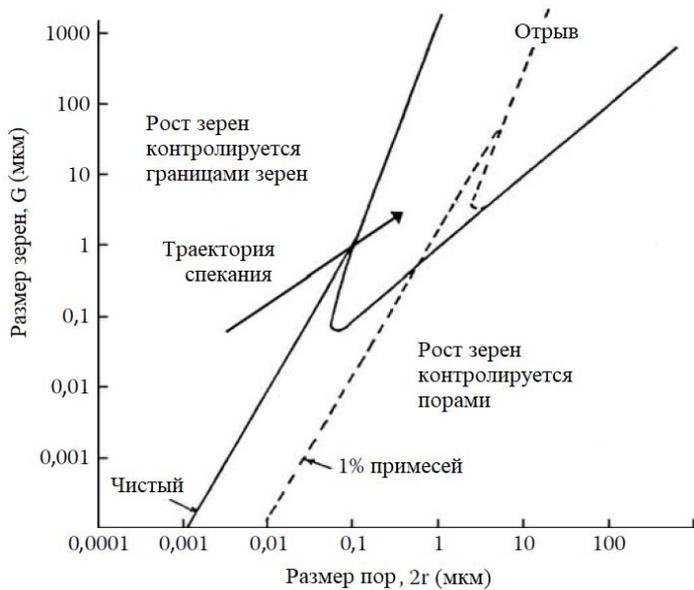


Рисунок 9.47. Изменение характера взаимодействия пор с границами зерен в зависимости от параметров микроструктуры (при миграции пор, контролируемой поверхностной диффузией). Предполагается, что расстояние между порами равно размеру зерна [83]

При построении диаграммы зависимости  $G$  от  $2r$ , приведенной на рисунке 9.47, Брук использовал взятые из литературы экспериментальные значения для параметров уравнений (9.93) и (9.99). На диаграмме можно выделить три основных области, определяющие характер взаимодействия пор и границ зерен. В одной области диаграммы крупные, менее подвижные поры, расположенные близко друг к другу, остаются прикрепленными к границам и контролируют их движение (рост зерен, контролируемый порами). В другой области диаграммы более мелкие и подвижные поры остаются прикрепленными к границе, и не оказывают существенного сопротивления миграции границ (рост зерен, контролируемый границами зерен). В третьей области диаграммы – области отрыва, более крупные, расположенные далеко друг от друга поры отрываются от границы, миграция которой определяется ее кривизной. Для достижения высокой плотности и контролируемого размера зерен необходимо избегать режимов спекания, приводящих к попаданию системы в область отрыва описанной выше диаграммы.

Как было показано ранее, введение добавок, образующих со спекаемым материалом твердый раствор, приводит к снижению коэффициента подвижности границ зерен  $M_b$ . На диаграмме зависимости  $G$  от  $2r$  это проявляется в виде расширения области закрепления пор на границах зерен (рисунок 9.47). С точки зрения этой диаграммы, возможное объяснение эффективности вводимых добавок заключается в том, что добавки задерживают начало аномального роста зерен (отрыва пор от границ зерен) после того, как на финальной стадии уплотнения достигнут некоторый размер зерна.

На основе диаграммы зависимости  $G$  от  $2r$  можно определить возможные траектории спекания. Как было показано ранее, рост зерен и коалесценция пор часто способствуют укрупнению микроструктуры пористой керамики, особенно на поздних стадиях спекания, что приводит к увеличению как среднего размера зерна, так и среднего размера пор во время спекания. В этой ситуации возможная траектория эволюции микроструктуры проходит по диагонали от левого нижнего угла к правому верхнему (рисунок 9.47). Согласно этому представлению, характер взаимодействия пор и границ зерен меняется от роста зерен, контролируемого границами зерен, до отрыва пор от границ зерен (возможно, с прохождением через небольшую область роста зерен, контролируемого порами).

Кинетический анализ взаимодействия пор и границ зерен и его визуализация в виде диаграммы зависимости  $G$  от  $2r$  дает качественное представление о характере эволюции микроструктуры на поздних стадиях спекания, однако из-за существенных упрощений геометрии и микроструктуры рассматриваемой системы, этот метод может оказаться неподходящим для описания эволюции микроструктуры реальных поликристаллических образцов. Следует ожидать, что такие факторы, как распределение зерен по размерам, количество пор на границах зерен и величина двугранного угла могут оказать влияние на простые зависимости между кривизной границ зерен и размером пор, принятые в кинетическом анализе для описания условия отрыва [84].

Уточнение к модели Брука было введено Карпаем [85], который заметил, что в момент отрыва пор от границ зерен, предположение о том, что  $X \approx G$  перестает быть актуальным. Наиболее существенным результатом этого уточнения, появившемся в результате решения уравнения (9.99) при фиксированных значениях  $X$  (лежащих в диапазоне 1-4 мкм), стало обнаружение того, что после прохождения области отрыва граница может снова прикрепиться к порам. Оценка влияния двугранного угла была выполнена Шуехом и др. [86, 87]. Как показано на рисунке 9.48, эффективная площадь границы, пересекаемой порой постоянного объема, увеличивается при уменьшении величины двугранного угла, что приводит к возрастанию тормозящей силы, действующей со стороны поры и снижению вероятности отрыва границы от поры. Оценка влияния распределения зерен по размерам и влияния наличия добавок были включены в базовую модель Яном и др. [88]. Было установлено, что критическая плотность, при которой происходит отрыв пор, существенно ниже у заготовок, полученных из порошков с

широким распределением частиц по размерам, по сравнению с заготовками из порошков с узким распределением частиц по размерам. Необходимо также признать вероятностную (статистическую) природу процесса отрыва пор от границ зерен. В отличие от используемого при простом анализе предположения о том, что аномальному росту предшествует отрыв всех пор от границ, в реальных условиях для аномального роста зерен достаточно отрыва только части пор. В этом случае область отрыва на диаграмме зависимости  $G$  от  $2r$  становится больше по мере уменьшения доли пор, необходимой для их отрыва от границ.

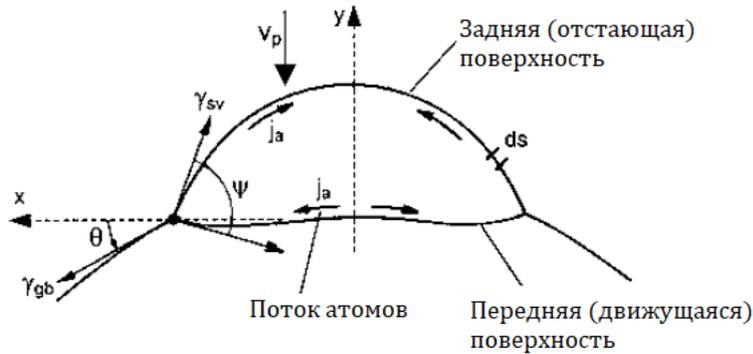


Рисунок 9.48. Схематическое изображение искажения формы поры, вызванного совместным движением поры и границы зерен [78]

### 9.9.2. Модель Яна-Кэннона-Чоудри

Другой подход к анализу процесса одновременного уплотнения и роста зерен был разработан Яном, Кэнноном и Чоудри [73]. В модели используется идеализированная микроструктура, характерная для конечной стадии спекания и состоящая из зерен тетраэдрической формы со сферическими порами, расположенными по вершинам зерен. Модель позволяет определить каким образом достижимая конечная плотность и степень укрупнения микроструктуры зависят от отношения скорости укрупнения к скорости уплотнения. Текущая скорость изменения радиуса поры  $r$  определяется следующим выражением:

$$\frac{dr}{dt} = \left(\frac{dr}{dt}\right)_p + \left(\frac{dr}{dt}\right)_G, \quad (9.100)$$

где первый член в правой части показывает скорость изменения размера пор при постоянной пористости вследствие процесса укрупнения (положительное значение), а второй член дает скорость изменения размера пор при постоянном размере зерен вследствие процесса уплотнения (отрицательное значение).

Для процесса укрупнения микроструктуры, включающего рост зерен и коалесценцию пор, можно записать следующее выражение:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{r}{G} \left(\frac{dG}{dt}\right)_p + \left(\frac{dr}{dt}\right)_G. \quad (9.101)$$

Поскольку  $dG/dr = (dG/dt)/(dr/dt)$ , то

$$\frac{dG}{dt} = \frac{(dG/dt)}{(r/G)(dG/dt) + (dr/dt)_G}. \quad (9.102)$$

Это уравнение можно переписать в следующем виде:

$$\frac{d \ln G}{d \ln r} = \frac{\Gamma}{\Gamma - 1} \quad (9.103)$$

где  $\Gamma$  – отношение скорости укрупнения к скорости уплотнения, определяемое выражением (9.104)

$$\Gamma = - \frac{(r/G)(dG/dt)}{(dr/dt)_G} \quad (9.104)$$

Значение  $\Gamma$  рассчитывается при допущении действия конкретных механизмов уплотнения и роста зерен, при этом необходимо рассмотреть простые случаи, когда доминирует только один механизм уплотнения и один механизм укрупнения.

В качестве примера, возьмем модель Кобла для конечной стадии уплотнения, вызванного действием механизма зернограничной диффузии (см. Главу 8). С ее помощью рассчитаем временную зависимость размера поры при постоянном значении размера зерна и временную зависимость размера зерна, рост которого контролируется интенсивностью диффузии по поверхности поры (см. уравнение (9.87)). В этом случае получим выражение:

$$\Gamma = \frac{3}{176} \frac{D_s \delta_s \gamma_{gb}}{D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv}} \xi, \quad (9.105)$$

где  $D_s$  и  $D_{gb}$  – коэффициенты поверхностной и зернограничной диффузии, соответственно;  $\delta_s$  и  $\delta_{gb}$  – эффективная ширина области протекания поверхностной и зернограничной диффузии, соответственно;  $\gamma_{sv}$  и  $\gamma_{gb}$  – поверхностная и зернограничная энергии, соответственно; и  $\xi$  – функция пористости.

Уравнения, рассчитанные для различных комбинаций механизмов уплотнения и укрупнения приведены в таблице 9.4.

Таблица 9.4

**Уравнения, описывающие отношение скорости укрупнения к скорости уплотнения для различных контролирующих механизмов**

Механизмы		Отношение скорости укрупнения к скорости уплотнения, $\Gamma$
Уплотнение	Укрупнение (рост зерен)	
Зернограничная диффузия	Поверхностная диффузия	$\frac{3}{176} \frac{D_s \delta_s \gamma_{gb}}{D_{gb} \delta_{gb} \gamma_{sv}} \xi$
Объемная диффузия	Поверхностная диффузия	$\frac{1}{32} \frac{D_s \delta_s \gamma_{gb}}{D_l r \gamma_{sv}} \xi$
Зернограничная диффузия	Рост зерен, контролируемый границами зерен	$\frac{3}{11} \frac{M_b k T r^4 \gamma_{gb}}{D_{gb} \delta_{gb} \Omega G^2 \gamma_{sv}} \xi$

Использование уравнений (9.103)-(9.105) и выбор начальных значений для  $G$  и  $r$  позволяет рассчитать зависимость размера зерна от плотности. На рисунке 9.49 приведены результаты расчетов для различных значений  $\Gamma$  в предположении, что уплотнение происходит по механизму зернограничной диффузии, а укрупнение – по механизму поверхностной диффузии. Если  $\Gamma > 1$ , то преобладает рост зерен и приближение к теоретической плотности является асимптотическим, в этих условиях высокая плотность может быть недостижима за обозримое время. Если  $\Gamma < 1$ , то во время уплотнения происходит незначительный рост зерен и теоретическая плотность достижима.

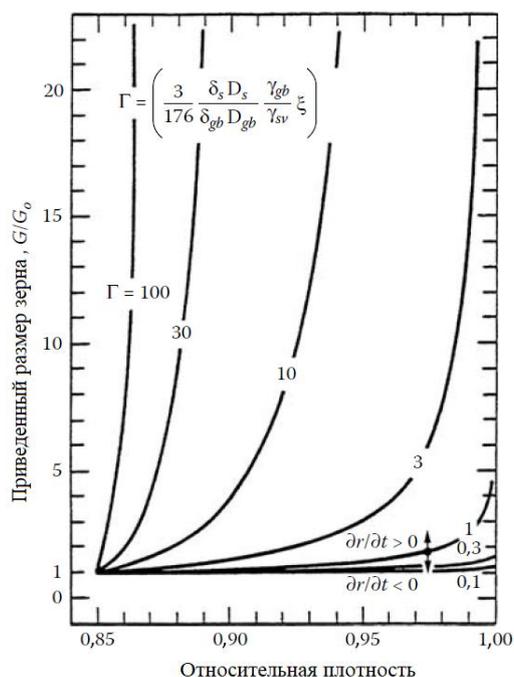


Рисунок 9.49. Изменение размера зерна и плотности во время конечной стадии спекания при различных значениях величины  $\Gamma$  [73]

Уточнение модели Яна-Кэннона-Чоудри было выполнено Беннисоном и Хармером [89], включившими в анализ условия, при которых происходит отрыв границ от пор. На рисунке 9.50 приведены результаты расчетов для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в предположении, что уплотнение контролируется механизмом объемной диффузии, а рост зерен (укрупнение) контролируется интенсивностью диффузии по поверхности поры. Сочетание особенностей зависимости размера зерна от плотности и условий отрыва границ от пор делают этот подход особенно эффективным при анализе влияния на эволюцию микроструктуры добавок, температуры и других параметров процесса спекания.

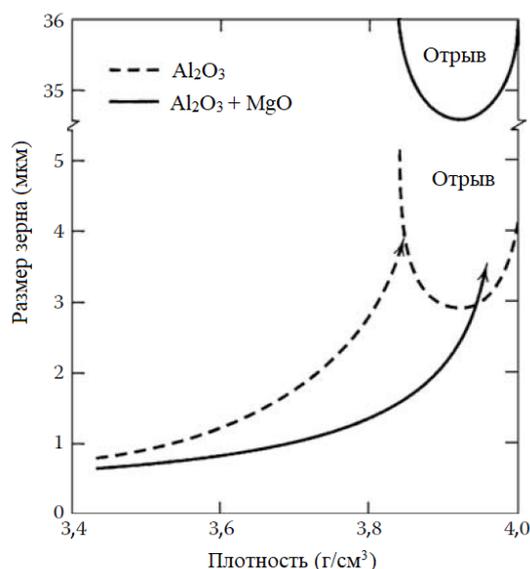


Рисунок 9.50. Зависимость размера зерна от плотности для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , показывающая увеличение коэффициента поверхностной диффузии в 4 раза, уменьшение коэффициента объемной диффузии в 2 раза и уменьшение коэффициента подвижности границ зерен в 34 раза при добавлении  $\text{MgO}$ . Область отрыва границ зерен от пор смещается в сторону более высоких размеров зерен, что делает возможным спекание до теоретической плотности [89]

Рисунок 9.50 показывает, что область отрыва границ зерен от пор смещается в сторону более крупных зерен при использовании MgO (снижающего коэффициент подвижности границ зерен), тем самым позволяя зависимости размера зерен от плотности обойти область отрыва и достигнуть высокой плотности. Снижение угла наклона зависимости размера зерен от плотности, то есть увеличение скорости уплотнения относительно скорости роста зерен, также является полезным подходом, позволяющим обойти область отрыва. Это может быть достигнуто, например, путем использования добавок, увеличивающих скорость уплотнения или уменьшающих коэффициент подвижности границ зерен. Как будет показано далее, увеличение скорости уплотнения относительно скорости роста зерна также может быть достигнуто путем управления режимом нагрева во время спекания, например, путем быстрого нагрева до температур, при которых уплотнение преобладает над ростом зерен.

Модель Яна-Кэннона-Чоудри с уточнениями Беннисона-Хармера дает представление о процессе эволюции микроструктуры, однако имеет ограниченное применение к реальным системам. В модели используется идеализированная микроструктура, характерная для конечной стадии спекания, и все уравнения, описывающие процесс уплотнения и роста зерен получены для этой идеализированной микроструктуры. Модель также полагается на данные о спекающемся материале, такие как значения коэффициентов диффузии, которые могут иметь сомнительную надежность или иметь сильно расходящиеся значения в литературе.

## 9.10. ПРИНЦИПЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИК С КОНТРОЛИРУЕМОЙ МИКРОСТРУКТУРОЙ

В большинстве областей применения керамик требуются изделия с высокой относительной плотностью и контролируемым (малым) размером зерна [90]. Как было показано ранее, это возможно при использовании подходов, обеспечивающих увеличение отношения скорости уплотнения к скорости роста зерен; или подходов, обеспечивающих избегание попадания спекающейся системы в область отрыва границ зерен от пор (область аномального роста зерен). Принципы, определяющие эти подходы, приведены ниже, а технологическая реализация этих принципов будет описана в Главе 12.

### *Использование внешнего приложенного давления*

По сравнению с методом свободного спекания, метод горячего прессования обеспечивает повышение движущей силы уплотнения. Для эквивалентной микроструктуры зависимость скорости уплотнения от движущей силы уплотнения может быть представлена следующим образом:

$$\dot{\rho}_{hp} \sim (\Sigma + p_a) \quad \dot{\rho}_s \sim \Sigma, \quad (9.106)$$

где индексы  $hp$  и  $s$  означают горячее прессование и свободное спекание, соответственно,  $\Sigma$  – напряжение спекания, а  $p_a$  – приложенное давление.

Поскольку коэффициент подвижности границ зерен не изменяется, то:

$$\dot{G}_{hp} \approx \dot{G}_s. \quad (9.107)$$

Если  $p_a \gg \Sigma$ , то  $(\dot{\rho}/\dot{G})_{hp} \gg (\dot{\rho}/\dot{G})_s$ . Тогда эффективность горячего прессования для получения высокой плотности в сочетании с малым размером зерна связана с

увеличением отношения  $\dot{\rho}/\dot{G}$ . На рисунке 9.51 приведены экспериментальные зависимости размера зерна от плотности для керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{MgO}$ , полученных при горячем прессовании и свободном спекании. Меньший угол наклона зависимости при горячем прессовании согласуется с приведенным выше рассуждением.

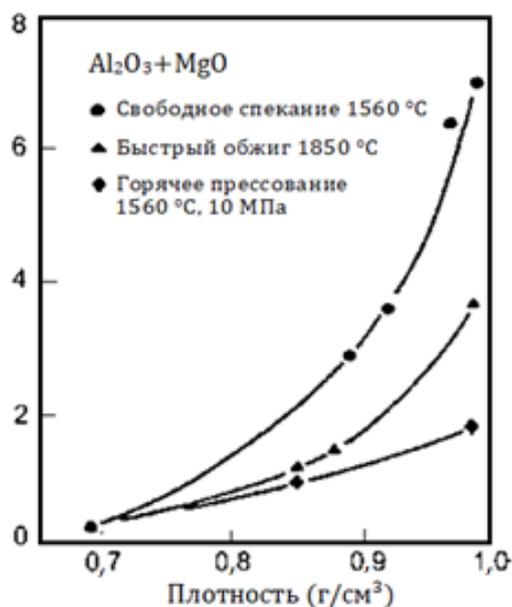


Рисунок 9.51. Экспериментальные зависимости размера зерна от плотности для керамик  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 200 \text{ ppm MgO}$ , полученных при горячем прессовании, свободном спекании и быстром обжиге [90]

#### *Использование спекающих добавок*

Роль спекающих добавок довольно сложна, и эта тема будет подробно рассмотрена в Главе 11. Было показано, что добавки, образующие со спекаемым материалом твердый раствор и сегрегирующиеся на границах зерен, могут приводить к снижению коэффициента подвижности границы. В этом случае  $\dot{G}_{\text{керамики с добавкой}} < \dot{G}_{\text{чистой керамики}}$ . Добавки могут также влиять и на процесс уплотнения, но обычно это влияние очень мало по сравнению с влиянием, оказываемым на процесс роста зерен. В этих условиях эффективность добавок определяется способностью снижать  $\dot{G}$  или, что эквивалентно, увеличивать  $\dot{\rho}/\dot{G}$ .

#### *Использование включений (частиц второй фазы)*

Мелкие инертные включения, как было показано ранее, приводят к появлению тормозящей силы, действующей на границу зерна. Если эта сила достаточно велика, то включения могут эффективно удерживать границу, не позволяя ей мигрировать. Включения обычно не оказывают существенного влияния на процесс массопереноса, определяющего уплотнение. Как и в случае с добавками, эффективность включений определяется способностью снижать  $\dot{G}$  или, что эквивалентно, увеличивать  $\dot{\rho}/\dot{G}$ .

#### *Использование порошковых заготовок с равномерной упаковкой мелких частиц*

Порошковые заготовки с равномерной упаковкой мелких частиц имеют мелкие поры с низким значением координационного числа (т.е.  $N < N_c$ ). Скорость уплотнения для такой системы выше, чем для аналогичной системы с неоднородной упаковкой. Кроме того, если распределение частиц по размерам узкое, то движущая сила роста зерен,

вызванная кривизной границы, будет мала. Поэтому эффективность этого подхода можно интерпретировать с точки зрения увеличения  $\dot{\rho}/\dot{G}$ .

#### *Управление режимом нагрева*

Для порошковых систем, в которых энергия активации уплотнения существенно превышает энергию активации роста зерен (рисунок 9.52), эффективным подходом к получению плотных керамик может являться быстрый нагрев до достаточно высокой температуры, при которой  $\dot{\rho} > \dot{G}$ . Такой способ спекания называется *быстрым обжигом*. Как видно из рисунка 9.51, преимущество быстрого обжига над более традиционным методом свободного спекания является очевидным.



Рисунок 9.52. В условиях, когда процесс уплотнения имеет более высокую энергию активации, чем процесс роста зерна, использование высокой скорости нагрева до высоких температур (быстрый обжиг) может быть полезным для достижения высокой плотности керамики

#### *Использование метода жидкофазного спекания*

Вторая фаза, образующая жидкость при температуре спекания, может обеспечить быстрый диффузионный массоперенос, необходимый для уплотнения, но в этом случае рост зерен в результате процесса Оствальдовского созревания также может быть ускорен. В таких условиях высокая плотность обычно сопровождается заметным ростом зерен. Этот широко используемый метод спекания подробно рассмотрен в Главе 10.

Подводя итог, можно сказать, что положение области отрыва границ зерен от пор зависит от пористости. Еще одна сложность заключается в том, что модели, используемые для прогнозирования положения области отрыва, рассматривают идеализированную макроструктуру с дискретным распределением пор и зерен по размерам. В любой реальной микроструктуре существует некоторое распределение размеров пор и зерен, и аномальный рост зерна может происходить при локальном отрыве границы от пор (то есть для этого не требуется, чтобы граница оторвалась от всех пор, как предполагается в моделях). В целом, методы спекания, обеспечивающие снижение скорости роста зерен или увеличение скорости уплотнения, в сочетании с методами формования, создающими однородную микроструктуру с мелкими порами и малым расстоянием между ними, являются эффективными для достижения высокой плотности.

## 9.11. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе приведены основные принципы, определяющие эволюцию микроструктуры при твердофазном спекании поликристаллических керамик. Простые модели позволяют вывести уравнения, описывающие кинетику нормального роста зерен, но они обычно анализируют систему, представляющую собой изолированную границу зерна или одно зерно, и пренебрегают требованиями топологического заполнения пространства. Компьютерное моделирование играет все большую роль в изучении взаимосвязи кинетики роста зерен и требований топологического заполнения пространства, что дает дополнительную информацию о процессе роста зерен. Аномальный рост зерен не может быть объяснен с точки зрения отклонения значений энергии границ зерен. Считается, что аномальный рост зерен происходит, когда локальная движущая сила миграции оказывается выше движущей силы миграции, обусловленной кривизной границы, или когда коэффициент подвижности границы растущего зерна превышает коэффициент подвижности окружающих его границ зерен. Существует значительное расхождение между теоретическим пониманием процесса эволюции микроструктуры и практикой его применения к реальным порошковым системам. Однако использование простых моделей дает качественное понимание возможностей по управлению микроструктурой при спекании. Высокая плотность и малый размер зерен достижимы при совместном использовании подходов, снижающих скорость роста зерна (укрупнения) или увеличивающих скорость уплотнения, и подходов к формированию порошковых заготовок, способствующих получению однородного распределения мелких, близко расположенных пор. Наконец, если твердофазное спекание не позволяет достичь желаемой конечной плотности, то может быть использован метод жидкофазного спекания, о котором речь пойдет в следующей главе.

### ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 9

9.1. Различают *нормальный* и *аномальный* рост зерен. Почему для достижения высокой плотности при спекании важно контролировать нормальный рост зерен и избегать аномального роста зерен?

9.2. Для плотного, чистого, поликристаллического ZnO, в котором рост зерен подчиняется нормальной, квадратичной зависимости от времени, средний размер зерен после отжига в течение 120 мин при температуре 1200 °C составляет 5 мкм. Отжиг в течение 60 мин при температуре 1400 °C приводит к увеличению среднего размера зерен до 11 мкм. Определите, каким будет средний размер зерен после отжига в течение 300 мин при температуре 1300 °C, если средний размер зерен в начальный момент времени равен 2 мкм.

9.3. Плотный, чистый, поликристаллический MgO имеет средний размер зерен, равный 1 мкм, а рост зерен подчиняется нормальной, квадратичной зависимости от времени. Оцените, каким будет средний размер зерен после 5 ч отжига при температуре 1700 °C, если коэффициент зернограницной диффузии равен  $D_{gb} = 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, ширина границы зерна  $\delta_{gb} = 0,5$  нм, энергия границы зерна  $\gamma_{gb} = 0,5$  Дж/м<sup>2</sup>.

Если в MgO присутствует некоторое количество SiO<sub>2</sub>, то на границах зерен будет образовываться непрерывная жидкая пленка, толщиной 50 нм. Оцените изменение коэффициента подвижности границ зерен, если коэффициент диффузии в жидкой среде  $D_L$  равен:

- а.  $D_{gb}$
- б.  $100 D_{gb}$ .

9.4. Рассмотрите границу зерен между двумя сферическими частицами примерно одинакового радиуса. В одном случае обе частицы монокристаллические. В другом случае одна частица поликристаллическая, а вторая – монокристаллическая. Сравните явления роста зерен, которые можно ожидать в этих двух случаях.

9.5. Сравните уплотнение однородно упакованной порошковой заготовки, состоящей из монокристаллических частиц размером 5 мкм и заготовки, состоящей из агломератов размером 5 мкм, сформированных из монокристаллических частиц размером 0,5 мкм. Частицы имеют одинаковый химический состав.

9.6. Сравните условия, определяющие стабильность поры в поликристаллической и аморфной матрице.

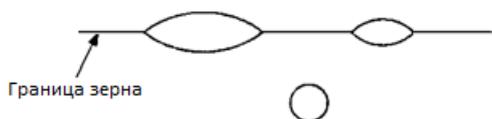
9.7. Плотная керамика  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (с размером зерен, равным 1 мкм) содержит 10 об.% мелких частиц  $\text{ZrO}_2$ , равномерно распределенных по границам зерен. Оцените величину максимальной тормозящей силы, создаваемой частицами  $\text{ZrO}_2$  (на единицу площади границы зерна), если размер частиц  $\text{ZrO}_2$  составляет 0,2 мкм, а энергия границы зерна равна  $0,5 \text{ Дж/м}^2$ . Обсудите основные особенности процесса роста зерен, которые могут наблюдаться при отжиге керамики при достаточно высокой температуре (например, при температуре  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

9.8. Выведите уравнение из таблицы 9.2 для подвижности пор для случая, когда миграция пор контролируется массопереносом через газовую фазу.

9.9. Согласно уравнениям спекания, рост зерен во время спекания приводит к снижению скорости уплотнения. Может ли рост зерен действительно привести к уплотнению керамических порошковых заготовок? Объясните свой ответ.

9.10. При одинаковой конфигурации зерен увеличение двугранного угла будет усиливать или замедлять процесс растворения поры? Объясните.

9.11. Рассмотрим поликристаллическую керамику с порами различных размеров, расположенными как на границе, так и в объеме зерен (см. рисунок ниже).



- Укажите возможные пути массопереноса от границ зерен к порам.
- Какая пора исчезнет первой? Какая пора исчезнет последней?
- Если три поры расположены достаточно близко, так что диффузионные пути между ними относительно малы, будет ли осуществляться массоперенос между порами? Укажите направление массопереноса, и объясните свой ответ.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 9

- Brook, R. J. In *Treatise on Materials Science and Technology*. Vol. 9: *Ceramic Fabrication Processes*; Wang, F. F. W. ed.; Academic: New York, 1976, pp. 331–364.
- Burke, J. E. General Electric Research and Development Center. Report No. 68-C-363; Schenectady: New York, October 1968.

3. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1976.
4. Greenwood, G. W. *Acta Metall.* 1956, Vol. 4, 243.
5. Wagner, C. Z. *Electrochem.* 1961, Vol. 65, 581.
6. Lifshitz, I. M.; Slyozov, V. V. *Phys. Chem. Solids.* 1961, Vol. 19, 35.
7. Fischmeister, H.; ; Grimvall, G. *Mater. Sci. Res.* 1973, Vol. 6, 119.
8. Ardell, A. J. *Acta Metall.* 1972, Vol. 20, 61.
9. Davies, C. K. L.; Nash, P.; Stevens, R. N. *Acta Metall.* 1980, Vol. 28, 179.
10. Brailsford, A. D.; Wynblatt, P. *Acta Metall.* 1979, Vol. 27, 489.
11. Enomoto, Y.; Kawasaki, K.; Tokuyama, M. *Acta Metall.* 1987, Vol. 35, 915.
12. Smith, C. S. In *Metal Interfaces*; ASM: Cleveland, OH, 1952, pp. 65–113.
13. Atkinson, H. V. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 469.
14. Burke, J. E.; Turnbull, D. *Prog. Metal Phys.* 1952, Vol. 3, 220.
15. Hillert, M. *Acta Metall.* 1965, Vol. 13, 227.
16. Feltham, P. *Acta Metall.* 1957, Vol. 5, 97.
17. Louat, N. P. *Acta Metall.* 1974, Vol. 22, 721.
18. Rhines, F. N.; Craig, K. R. *Metall. Trans.* 1974, Vol. 5A, 413.
19. Doherty, R. D. *Metall. Trans.* 1975, Vol. 6A, 588.
20. Weaire, D.; Kermode, J. P. *Phil. Mag.* 1983, Vol. B47, L29; 1983, Vol. B48, 245; 1984, Vol. B50, 379.
21. Anderson, M. P.; Srolovitz, D. J.; Grest, G. S.; Sahni, P. S. *Acta Metall.* 1984, Vol. 32, 783.
22. Srolovitz, D. J.; Anderson, M. P.; Sahni, P. S.; Grest, G. S. *Acta Metall.* 1984, Vol. 32, 793.
23. Srolovitz, D. J.; Grest, G. S.; Anderson, M. P. *Acta Metall.* 1985, Vol. 33, 2233.
24. Thompson, C. V.; Frost, H. J.; Spaepen, F. *Acta Metall.* 1987, Vol. 35, 887.
25. Rollet, A. D.; Srolovitz, D. J.; Anderson, M. P. *Acta Metall.* 1989, Vol. 37, 1227.
26. Yang, W.; Chen, L.; Messing, G. L. *Mater. Sci. Eng.* 1995, Vol. A195, 179.
27. Kunaver, U.; Kolar, D. *Acta Metall.* 1998, Vol. 46, 4629.
28. Harmer, M. P. *Ceramic Trans.* 1990, Vol. 7, 13.
29. Berry, K. A.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 143.
30. Handwerker, C. A.; Dynys, J. M.; Cannon, R. M.; Coble, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 1371.
31. Bennison, S. J.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, Vol. 66, C90.
32. Horn, D. S.; Messing, G. L. *Mater. Sci. Eng.* 1995, Vol. A195, 169.
33. Powers, J. D.; Glaeser, A. M. In *Sintering Technology*; German, R. M., Messing, G. L., Cornwall, R. M. eds.; Marcel Dekker: New York, 1995, pp. 333–340.
34. Bateman, C. A.; Benison, S. J.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1241.
35. Matsuzawa, S.; Mase, S. U. S. Patent No, 4,339,301, 1981.
36. Yamamoto, T.; Sakuma, K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 1107.
37. Scott, C.; Strok, J.; Levinson, L. U. S. Patent No, 5,549,746, 1996.
38. Li, T.; Scotch, A. M.; Chan, H. M.; Harmer, M. P.; Park, S. E.; ShROUT, T. E.; Michael, J. R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 244.
39. Becher, P. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 2821; 2831.
40. Cao, J. J.; Moberly-Chan, J. J.; De Jonghe, L. C.; Gilbert, C. J.; Ritchie, R. O. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 461.
41. Huang, T.; Rahaman, M. N.; Mah, T.-I.; Parthasarathay, T. A. *J. Mater. Res.* 2000, Vol. 15, 718.
42. Seabaugh, M. M.; Kerscht, I. H.; Messing, G. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80, 1181.
43. Horn, J. A.; Zhang, S. C.; Selvaraj, U.; Messing, G. L.; Trolier-McKinstry, S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 921.

44. Yan, M. F.; Cannon, R. M.; Bowen, H. K. In *Ceramic Microstructures '76*; Fulrath, R. M., Pask, J. A. eds.; Westview Press: Boulder, CO, 1977, pp. 276–307.
45. Smith, C. S. *Trans. AIME*. 1948, Vol. 175, 15.
46. Gladman, T. *Proc. Roy. Soc.* 1966, Vol. A294, 298.
47. Haroun, N. A. *J. Mater. Sci. Lett.* 1980, Vol. 15, 2816.
48. Louat, N. *Philos. Mag. A*. 1983, Vol. 47, 903.
49. Nes, E.; Ryum, N.; Hunderi, O. *Acta Metall.* 1985, Vol. 33, 11.
50. Srolovitz, D. J.; Anderson, M. P.; Grest, G. S.; Sahni, P. S. *Acta Metall.* 1984, Vol.32, 1429.
51. Doherty, R. D.; Srolovitz, D. J.; Rollett, A. D.; Anderson, M. P. *Scripta Metall.* 1987, Vol. 21, 675.
52. Anderson, M. P.; Grest, G. S.; Doherty, R. D.; Li, K.; Srolovitz, D. J. *Scripta Metall.* 1989, Vol. 23, 753.
53. Green, D. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65, 610.
54. Lange, F. F.; Hirlinger, M. J. *Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67, 164.
55. Hori, S.; Kurita, R.; Yoshimura, M.; Somiya, S. *J. Mater. Sci. Lett.* 1985, Vol. 4, 1067.
56. Kibbel, B.; Heuer, A. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 231.
57. Lange, F. F.; Yamaguchi, T.; Davis, B. I.; Morgan, P. E. D. .
58. Okada, K.; Sakuma, T. *Br. Ceram. Trans.* 1994, Vol. 93, 71.
59. Lange, F. F.; Hirlinger, M. J. *Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 827.
60. Stearns, L. C.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 3013; 3020.
61. Cahn, J. W. *Acta Metall.* 1962, Vol. 10, 789.
62. Lucke, K.; Stuwe, H. P. In *Recovery, and Recrystallization of Metals*; Himmel, L. ed.; Grodon and Breach: NY, 1963, pp. 171–210.
63. Hillert, M.; Sundman, B. *Acta Metall.* 1976, Vol. 24, 731.
64. Glaeser, A. M.; Bowen, H. K.; Cannon, R. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 119.
65. Chen, P.-L.; Chen, I.-W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 2289.
66. Rahaman, M. N.; Zhou, Y.-C. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 15, 939.
67. Coble, R. L. U.S. Patent No, 3,026,210, 1962.
68. Brook, R. J.; Tuan, W. H.; Xue, L. A. *Ceramic Trans.* 1988, Vol. 1B, 811.
69. Rahaman, M. N.; Manalart, R. J. *Europ. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 18, 1063.
70. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Voight, J. A.; Tuttle, B. A. *J. Mater. Sci.* 1990, Vol. 25, 737.
71. Jorgensen, P. J.; Anderson, R. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1967, Vol. 50, 553.
72. Prochazka, S.; Scanlan, R. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1975, Vol. 58, 72.
73. Yan, M. F. *Mater. Sci. Eng.* 1981, Vol. 48, 53.
74. Gupta, T. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, Vol. 55, 276.
75. Kingery, W. D.; Francois, B. J. *Am. Ceram. Soc.* 1965, Vol. 48, 546.
76. Coleman, S. C.; Beer#aae, W. B. *Phil. Mag.* 1975, Vol. 31, 1403.
77. Rhines, F. N.; DeHoff, R. T. In *Materials Science Research. Vol. 16: Sintering and Heterogeneous Catalysis*; Kuczynski, G. C., Miller, A. E., Sargent, G. A. eds.; Plenum: New York, 1984, pp. 49–61.
78. Kingery, W. D.; Francois, B. In *Sintering and Related Phenomena*; Kuczynski, G. C., Hooton, N. A., Gibbon, C. F. eds.; Gordon and Breach: New York, 1967, pp.4717–498.
79. Cannon, R. M. Unpublished work. On the Effects of Dihedral Angle and Pressure on the Driving Forces for Pore Growth or Shrinkage.
80. Greskovich, C.; Lay, W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1972, Vol. 55, 142.
81. Edelson, L. H.; Glaeser, A. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71, 225.
82. Shewmon, P. G. *Trans. AIME*. 1964, Vol. 230, 1134.
83. Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 52, 56.
84. Handwerker, C. A.; Cannon, R. M.; Coble, R. L. *Advances in Ceramics.* 1984, Vol.10, 619.

85. Carpay, F. M. A. In *Ceramic Microstructures '76*; Fulrath, R. M., Pask, J. A. eds.; Westview Press: Boulder, CO, 1977, pp. 261–275.
86. Hsueh, C. H.; Evans, A. G.; Coble, R. L. *Acta Metall.* 1982, Vol. 30, 1269.
87. Sakarcan, M.; Hsueh, C. H.; Evans, A. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1983, Vol. 66, 456.
88. Yan, M. F.; Cannon, R. M.; Bowen, K. K. *Mater. Sci. Eng.* 1983, Vol. 60, 275.
89. Bennison, S. J.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 833.
90. Brook, R. J. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 32, 7.

## 10. ЖИДКОФАЗНОЕ СПЕКАНИЕ

### 10.1. ВВЕДЕНИЕ

Наше обсуждение процесса спекания до сих пор касалось только твердофазной области, при которой материал остается в твердом состоянии на протяжении всего процесса спекания. Однако для многих керамических систем широко используется метод спекания в присутствии жидкой фазы, образованной расплавлением одного из компонентов системы. Наличие жидкой фазы способствует спеканию и изменению (эволюции) микроструктуры. Обычно целью *жидкофазного спекания* является повышение скорости уплотнения, ускорение процесса роста зерен или получение определенных свойств границ зерен. Взаимное расположение жидкой и твердой фаз, формирующееся при охлаждении материала после спекания, имеет решающее значение для достижения требуемых свойств. Обычно количество жидкой фазы, образующейся во время спекания, невелико, и составляет менее нескольких объемных процентов. Такие малые доли жидкой фазы зачастую трудно контролировать. В некоторых системах, таких как  $Al_2O_3$ , при спекании может образовываться небольшое количество жидкой фазы, которое трудно обнаружить. Тщательный анализ, проведенный с использованием просвечивающего электронного микроскопа, показал, что многие исследования, выполненные, как считалось, в условиях твердофазного спекания, на самом деле относились к жидкофазному спеканию с участием фаз, содержащих силикаты.

Жидкофазное спекание особенно эффективно для таких керамик, как  $Si_3N_4$  и  $SiC$ , имеющих сильную ковалентную связь, в связи с чем достижение высокой плотности при их твердофазном спекании оказывается затруднено. Жидкофазное спекание также применяется в тех случаях, когда использование твердофазного спекания оказывается слишком дорогостоящим или требует слишком высоких температур. Однако повышенные скорости уплотнения, достигаемые за счет добавок, образующих жидкую фазу, представляют интерес только в том случае, если свойства изготовленной керамики остаются в пределах допустимых значений. Недостатком жидкофазного спекания является то, что после охлаждения жидкая фаза остается в керамике в виде стеклообразной фазы, расположенной вдоль границ зерен. Наличие стеклообразной фазы может ухудшать высокотемпературные механические свойства готового изделия, такие как ползучесть и сопротивление усталостному разрушению.

Некоторые примеры керамических систем, получаемых методом жидкофазного спекания, и области их применения приведены в таблице 10.1. Для единообразия описания далее будет использована следующая номенклатура для описания систем, получаемых методом жидкофазного спекания: материал твердых частиц, образующих основной компонент, записывается первым, а материал легкоплавкой добавки указывается в скобках. Следуя этой номенклатуре,  $Si_3N_4$ , спеченный в присутствии жидкой фазы, полученной добавлением  $MgO$ , будет иметь обозначение  $Si_3N_4(MgO)$ .

Похожим методом консолидации материалов является метод *активированного спекания*, при котором незначительное количество добавок, сегрегированных на границах, существенно ускоряет массоперенос вдоль границ зерен. В результате этого наблюдается ускоренное уплотнение спекаемой заготовки даже при температурах значительно ниже температур образования жидкой фазы. Для многих систем не существует четкого разделения между активированным и жидкофазным спеканием, за исключением того, что для первого случая необходимо малое количество добавок, что в свою очередь затрудняет обнаружение жидких фаз на границах зерен основного материала.

**Примеры керамических систем, полученных жидкофазным спеканием,  
и области их применения**

Керамическая система	Количество легкоплавкой фазы (вес. %)	Применение материала	Источник
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	~5	Электрические изоляторы	[1]
$\text{MgO}(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$	<5	Огнеупоры	[2]
$\text{MgO}(\text{LiF})$	<3	Огнеупоры	[3]
$\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$	2-3	Электрические варисторы	[4, 5]
$\text{BaTiO}_3(\text{TiO}_2)$	<1	Диэлектрики	[6]
$\text{BaTiO}_3(\text{LiF})$	<3	Диэлектрики	[7, 8]
$\text{UO}_2(\text{TiO}_2)$	~5	Ядерная промышленность	[9]
$\text{ZrO}_2(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$	<1	Ионный проводник	[10]
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$	5-10	Конструкционная керамика	[11, 12]
$\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$	5-10	Конструкционная керамика	[12, 13]
$\text{SiC}(\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3)$	5-10	Конструкционная керамика	[14]
$\text{WC}(\text{Ni})$	~5	Режущий инструмент	[51]

В случае достаточного количества жидкой фазы (около 25–30 об. %) ее вязкое течение в сочетании с перегруппировкой частиц твердой фазы в более плотную упаковку может привести к получению высокой плотности спекаемого материала. Такие большие объемные доли жидкой фазы обычно используются в традиционной керамике на основе глины (например, фарфоре) и в твердых сплавах<sup>81</sup>. В традиционной керамике жидкие фазы представляют собой расплавленные силикаты, которые после охлаждения остаются в виде стеклообразной фазы, придавая изготовленным материалам стеклообразный (глянцевый) внешний вид. Такая керамика называется застеклованной, а процесс спекания – стеклованием (иногда используется термин витрификация).

## 10.2. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

### 10.2.1. Ускорение процесса уплотнения

По сравнению с твердофазным спеканием, спекание в присутствии жидкой фазы приводит к ускоренному уплотнению за счет (1) *облегченной перегруппировки* частиц твердой фазы в более плотную упаковку и (2) *ускоренного массопереноса* через жидкую фазу. На рисунке 10.1 показана схема идеализированной модели двух сфер, в которой сравниваются микроструктурные аспекты жидкофазного и твердофазного спекания. Предполагается, что при жидкофазном спекании образующаяся жидкость смачивает поверхность частиц твердой фазы и, растекаясь, покрывает ее. В этом случае частицы твердой фазы будут разделены жидким мостиком. Вследствие этого коэффициент трения между частицами значительно снижается, и они могут легче перестраиваться под действием сжимающих капиллярных напряжений, создаваемых жидкостью. При твердофазном спекании, контролируемом зернограничной диффузией, важным параметром, определяющим скорость диффузии, является произведение коэффициента зернограничной диффузии  $D_{gb}$  и толщины границы зерна  $\delta_{gb}$ . При жидкофазном спекании

<sup>81</sup> В иностранной литературе используется термин cemented carbide (прим.ред.)

соответствующим параметром является произведение коэффициента диффузии атомов, растворенных в жидкости,  $D_L$  и толщины *жидкого мостика*  $\delta_L$ . Поскольку величина  $\delta_L$  обычно во много раз превышает  $\delta_{gb}$ , а диффузия в жидкости происходит намного быстрее, чем в твердых телах, то наличие жидкой фазы в спекаемом материале обеспечивает ускоренный массоперенос.

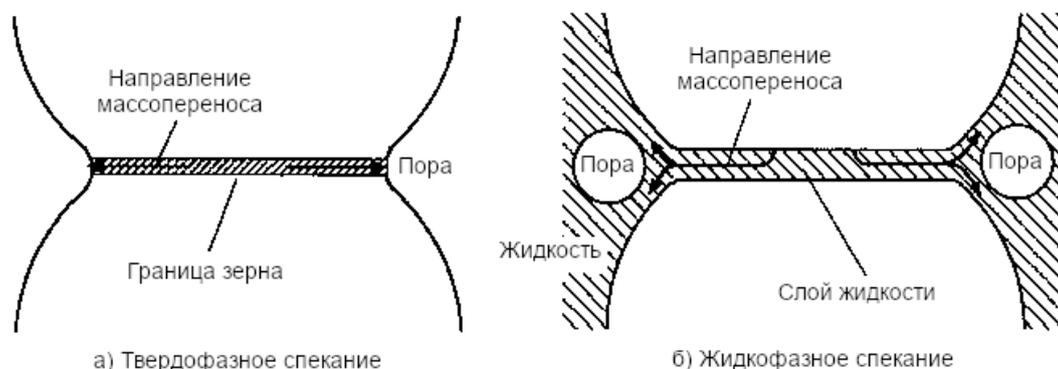


Рисунок 10.1. Идеализированная модель двух сфер в случае твердофазного спекания (а) и жидкофазного спекания (б)

### 10.2.2. Движущая сила уплотнения

Если предположить, как это было сделано ранее, что жидкость растекается, смачивая поверхность частиц твердой фазы, то поверхность раздела твердое тело-газ в такой системе будет уменьшаться, и в жидкости будут образовываться поры. Уменьшение площади поверхности раздела жидкость-газ обеспечивает движущую силу усадки<sup>82</sup> (уплотнения) системы. Для сферической поры радиуса  $r$  в жидкости перепад давления  $\Delta p$  между внешней и внутренней поверхностью определяется уравнением Юнга и Лапласа:

$$\Delta p = -\frac{2\gamma_{lv}}{r}, \quad (10.1)$$

где  $\gamma_{lv}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела жидкость-газ.

Давление в жидкости ниже, чем в поре, и это создает сжимающее *капиллярное давление*, передающееся на частицы твердой фазы. Действие сжимающего давления, вызванного капиллярными силами жидкости, эквивалентно действию внешнего гидростатического давления, величина которого определяется уравнением (10.1). Принимая  $\gamma_{lv} \approx 1$  Дж/м<sup>2</sup> и  $r \approx 0,5$  мкм, получаем  $\Delta p \approx 4$  МПа. Такое давление может обеспечить заметную движущую силу спекания.

### 10.2.3. Образование жидкой фазы

При жидкофазном спекании начальную прессовку обычно формируют из смеси двух порошков: основного компонента и добавочной (легкоплавкой) фазы. При нагреве добавка плавится или вступает в реакцию с небольшой частью основного компонента с образованием *эвтектической жидкости*. Образование жидкой фазы путем плавления добавки довольно часто встречается в металлических системах, например, Fe(Cu) и W(Ni), тогда как в керамических системах чаще встречается образование жидкой эвтектики, например, MgO(CaO-SiO<sub>2</sub>) и ZnO(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Для систем с жидкой эвтектикой, *фазовые диаграммы* играют ключевую роль в выборе добавки и в выборе режимов спекания.

<sup>82</sup> В иностранной литературе используется термин shrinkage (прим.ред.)

Несмотря на наличие вязкой жидкости между частицами твердой фазы, порошковая заготовка в процессе спекания не разрушается, так как объём жидкой фазы мал. Относительно большое капиллярное давление, создаваемое жидкостью, удерживает твердые частицы вместе. Однако эффективная вязкость такой системы намного ниже, чем у аналогичной системы не содержащей жидкой фазы.

В большинстве систем жидкая фаза присутствует на протяжении всего процесса спекания, и ее объем не претерпевает существенного изменения. Этот случай иногда называют *установившимся жидкофазным спеканием*<sup>83</sup>. При охлаждении жидкость обычно образует стеклообразную фазу на границах зерен, которая, как было отмечено ранее, может приводить к снижению жаропрочности изделий. В некоторых системах жидкость может присутствовать на протяжении большей части процесса спекания, но затем исчезает в результате: (1) включения в твердую фазу с образованием *твердого раствора*, например,  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN})$ ; (2) *кристаллизации* жидкости, например,  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3)$ ; или (3) *испарения*, например,  $\text{BaTiO}_3(\text{LiF})$ . Термин *переходное жидкофазное спекание*<sup>84</sup> используется для описания случаев, при которых жидкая фаза исчезает до завершения процесса спекания. Интерес к керамикам, эксплуатируемым в условиях высоких температур, привел к развитию исследований переходного жидкофазного спекания для некоторых систем на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однако повышенная чувствительность таких систем к параметрам процесса спекания в большинстве случаев затрудняет контроль микроструктуры изделия. В этой книге термин «жидкофазное спекание» будет относиться в основном к случаю постоянного присутствия жидкости в спекаемой заготовке. Но различие между установившимся и переходным жидкофазным спеканием будет указано только тогда, когда это будет необходимо.

#### 10.2.4. Микроструктура

Помимо пор, в микроструктуре керамик, полученных жидкофазным спеканием, будут содержаться две фазы: (1) кристаллические зерна и (2) фаза, расположенная между зерен и состоящая из закристаллизованного или аморфного вещества, образованного в результате охлаждения жидкости. Как будет показано ниже, в зависимости от величины поверхностного натяжения границы раздела фаз, жидкая фаза может частично или полностью проникать в границы зерен, вследствие чего зерна могут быть отделены друг от друга довольно тонким слоем (~ 1-5 нм).

В зависимости от состава твердых частиц и жидкой фазы в структуре материала могут наблюдаться различные формы зерен от практически равноосных до удлиненных с изогнутыми или прямыми (гранеными) сторонами. Для систем с изотропными межфазными границами (энергиями) в случае малого количества жидкости (около ~ 5 об.%) характерны зерна округлой формы (рисунок 10.2а), тогда как при более высоком содержании жидкости форма зерен становится сфероидальной. При небольшой объемной доле жидкости (менее 2–5 об.%) форма зерен претерпевает значительные изменения: области контакта между соседними зернами становятся плоскими (рисунок 10.2б). Изменения формы позволяют зернам более эффективно перегруппировываться (занимать более плотную упаковку) – это явление обычно называют аккомодацией формы зерен. Как было показано в Главе 9, анизотропный аномальный рост зерен может происходить в системах с неизотропными межфазными границами (энергиями). Зерна могут принимать призматическую форму при высоком содержании жидкости (рисунок 10.2в), тогда как при более низком содержании жидкости могут наблюдаться удлиненные зерна с изогнутыми сторонами или пластинчатые зерна с прямыми (гранеными) сторонами (рисунок 10.2г).

<sup>83</sup> В иностранной литературе используется термин *persistent liquid-phase sintering* (прим.ред.)

<sup>84</sup> В иностранной литературе используется термин *transient liquid-phase sintering* (прим.ред.)

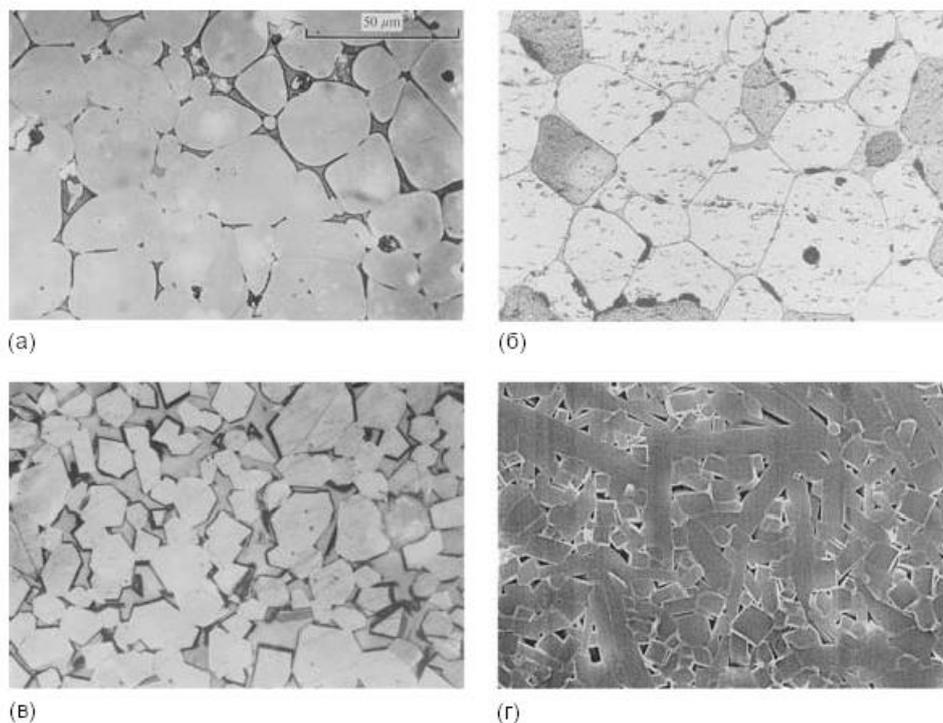


Рисунок 10.2. Типичная микроструктура керамик, полученных жидкофазным спеканием:  
 (а) округлые зерна, сформированные при умеренном количестве жидкости (>5 об.%);  
 (б) зерна с плоскими контактными поверхностями, сформированные в условиях малого объема жидкости (<2–5 об.%); (в) призматические зерна, обусловленные анизотропной межфазной границей, сформированные в условиях наличия жидкости в количестве от умеренного до высокого (>10 об.%); (г) вытянутые зерна с плоскими или изогнутыми сторонами, сформированные в условиях анизотропии межфазной границы при низком содержании жидкости (<2–5 об.%)

### 10.3. СТАДИИ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

В большинстве систем, спекаемых жидкофазным методом, химические взаимодействия, протекающие между частицами твердой фазы и жидкостью, относительно слабы, поэтому поверхностная энергия границы раздела фаз играет решающую роль в скорости спекания. В этих условиях жидкофазное спекание обычно рассматривается как последовательность следующих стадий (рисунок 10.3) [15, 16]:

- Стадия 1. Перераспределение жидкости и *перегруппировка* твердых частиц под действием градиентов капиллярных напряжений;
- Стадия 2. Уплотнение и аккомодация формы зерен под действием механизма *растворения-осаждения*;
- Стадия 3. *Заключительная стадия спекания*, протекающая за счет заполнения жидкостью содержащихся в ней остаточных пор.

При увеличении температуры в процессе спекания сначала происходит твердофазное спекание порошковой прессовки, которое, в некоторых случаях, может приводить к значительному уплотнению. В условиях хорошего смачивания, дальнейшее уплотнение происходит под действием капиллярных сил, действующих со стороны жидкости на твердую фазу. Твердые частицы уменьшаются в размерах по мере растворения в жидкости и быстро перегруппировываются, формируя более плотную упаковку. Высвобождающаяся в результате перегруппировки частиц жидкость заполняет расположенные между ними поры. Капиллярные напряжения вынуждают жидкую фазу перераспределяться между частицами твердой фазы и заполнять мелкие поры,

расположенные между ними, что приводит к дальнейшей перегруппировке частиц. Точки контакта между частицами в агломератах будут растворены из-за их более высокой растворимости (химического потенциала) в жидкости, и фрагменты твердой фазы продолжают перегруппировку. Растворение острых граней твердых частиц делает их поверхности более гладкими, что приводит к уменьшению площади межфазной границы и способствует перегруппировке системы. На начальном этапе спекания перегруппировка частиц происходит быстро, но по мере уплотнения вязкость системы увеличивается и приводит к снижению скорости уплотнения.

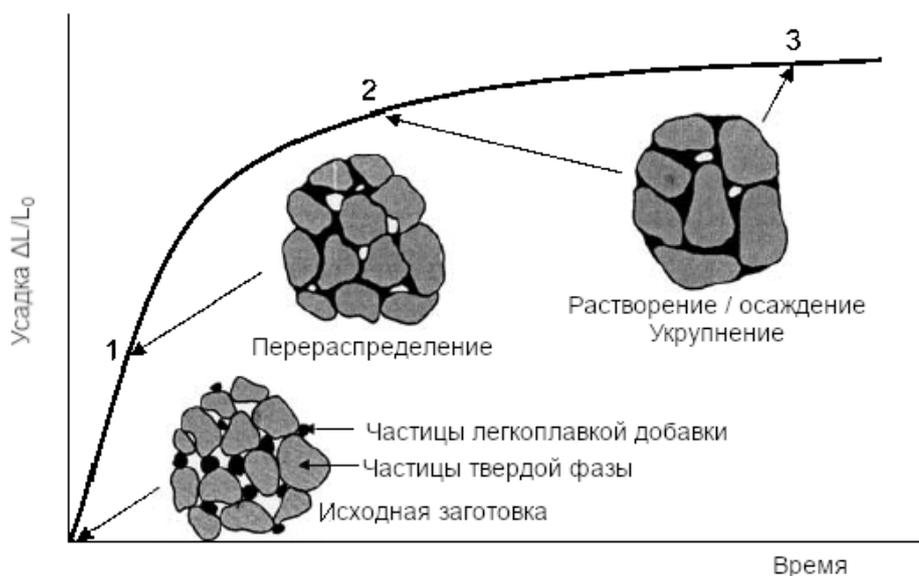


Рисунок 10.3. Схематическое изображение эволюции структуры порошковой пресовки в процессе жидкофазного спекания. Три доминирующие стадии спекания не имеют четких границ

Поскольку уплотнение за счет перегруппировки частиц твердой фазы замедляется, на дальнейших стадиях спекания будут преобладать эффекты, связанные с растворимостью твердого вещества в жидкости и диффузией растворенных в жидкости атомов. Это приводит к началу второй стадии спекания, называемой *растворением-осаждением*. Частицы твердой фазы растворяются на границах раздела твердое тело-жидкость в областях, соответствующих высокому химическому потенциалу. Далее путем диффузии через жидкую фазу растворенные атомы переносятся к областям, имеющим меньшее значение химического потенциала, где и осаждаются (на поверхности частиц). Как правило, участками первичного растворения являются смоченные жидкостью области контакта твердых частиц, в которых капиллярное и/или внешнее приложенное напряжение приводит к повышению химического потенциала. Осаждение растворенных в жидкости атомов твердого вещества происходит в местах, удаленных от области контакта твердых частиц. Для систем с бимодальным распределением частиц по размерам, данный процесс может протекать вследствие увеличения размера крупных зерен за счет переноса вещества от более мелких зерен посредством диффузии через жидкую фазу. В литературе такой процесс называется Оствальдовским созреванием (переконденсацией)<sup>85</sup> (см. Главу 9). Конечным результатом этого процесса является укрупнение микроструктуры. Уплотнение по механизму растворение-осаждение также сопровождается изменением формы зерен. В случае, когда количество жидкости достаточно велико, зерна обычно принимают округлую форму (рисунок 10.2а). Однако при небольшом количестве жидкости зерна принимают форму многогранника с плоскими гранями для обеспечения более плотной упаковки – наблюдается *аккомодация формы зерен* (см. рисунок 10.2б).

<sup>85</sup> В иностранной литературе используется термин Ostwald ripening (прим.ред.)

Заключительная стадия жидкофазного спекания контролируется уплотнением сформировавшейся жесткой сетки твердых частиц. Процесс идет медленно из-за больших диффузионных расстояний и жесткого каркаса, сформированного контактирующими твердыми частицами. Оствальдовское созревание преобладает на последней стадии спекания. Если остаточные поры содержат газ (например, захваченный из атмосферы спекания), то в процессе выдержки на последней стадии спекания они могут становиться больше, что приводит к локальному набуханию<sup>86</sup> образца. Укрупнение зерен сопровождается изменением их формы, что также повышает плотность их упаковки. Кроме того, жидкость может перераспределяться из более плотноупакованных областей в изолированные поры, приводя к дальнейшему уплотнению.

Степень, в которой каждая стадия влияет на уплотнение, зависит от объемной доли жидкости, поэтому приведенная на рисунке 10.3 схема имеет множество вариаций. В случае большой объемной доли жидкости полного уплотнения можно достичь только с помощью процесса перегруппировки. С другой стороны, в случае низкой объемной доли жидкости, характерной для многих систем, твердый каркас препятствует уплотнению и для уплотнения требуется организация процессов растворения-осаждения и спекания твердого каркаса.

## 10.4. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

Получение требуемой микроструктуры при жидкофазном спекании зависит от нескольких кинетических и термодинамических факторов, которые будут рассмотрены далее.

### 10.4.1. Смачивание и растекание жидкости

Хорошее смачивание частиц твердой фазы жидкостью является фундаментальным требованием для жидкофазного спекания. Обычно жидкости с низким поверхностным натяжением легко смачивают твердые тела, обеспечивая малый краевой угол смачивания, тогда как жидкости с высоким поверхностным натяжением демонстрируют плохое смачивание с большим краевым углом (рисунок 10.4). На молекулярном уровне, если сцепление между молекулами жидкости (когезия) сильнее, чем сцепление между жидкостью и твердым телом (адгезия), жидкость не будет смачивать твердое тело.

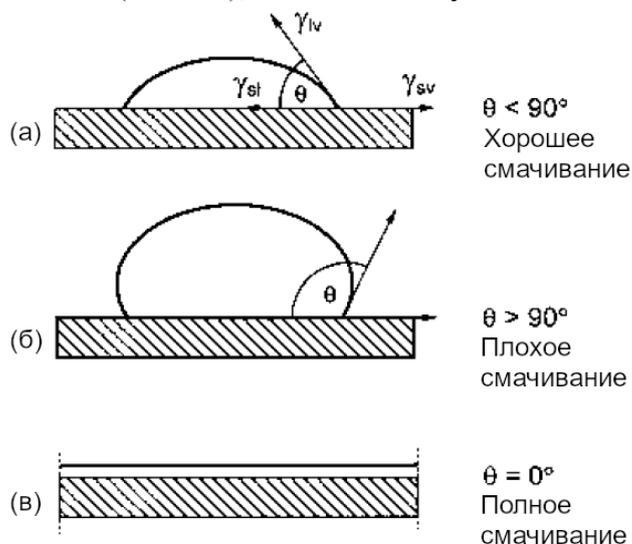


Рисунок 10.4. Степени смачивания твердых тел жидкостью: хорошее смачивание (а), плохое смачивание (б) и полное смачивание с нулевым углом (в)

<sup>86</sup> В иностранной литературе используется термин swelling (прим.ред.)

Степень смачивания характеризуется краевым углом  $\theta$ , величина которого зависит от значения энергий межфазных границ системы твердое тело – жидкость – газ и обычно относится к капле жидкости, лежащей на плоской поверхности твердого тела (рисунок 10.4). Если удельные поверхностные энергии границ раздела жидкость – газ, твердое тело – газ и твердое тело – жидкость равны  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$  и  $\gamma_{sl}$ , соответственно, то равновесное значение краевого угла смачивания может быть найдено из следующего уравнения:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta. \quad (10.2)$$

Это уравнение, полученное Юнгом и Дюпре, является проекцией сил поверхностного натяжения, действующих в горизонтальной плоскости.

Поверхностная энергия многих неорганических расплавов, например силикатов, лежит в диапазоне 0,1–0,5 Дж/м<sup>2</sup>, при этом для силикатов обычно указывается значение ~ 0,3 Дж/м<sup>2</sup>. Поверхностная энергия жидких металлов и оксидов металлов достигает 2 Дж/м<sup>2</sup>. Температурная зависимость поверхностной энергии таких расплавов как силикаты, изучена недостаточно подробно. Тщательные измерения, выполненные в диапазоне температур 1300–1500 °С, показывают, что поверхностная энергия расплава алюмосиликата кальция (62 мас.% SiO<sub>2</sub>, 15 мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 23 мас.% CaO) медленно увеличивается с увеличением температуры и может быть представлена в виде:

$$\gamma_{lv} = 0,293 + 0,67 \times 10^{-4}(T - 273,2), \quad (10.3)$$

где  $\gamma_{lv}$  выражается в Дж/м<sup>2</sup>, а  $T$  – абсолютная температура [17].

Изменение состава жидкой фазы также приводит к изменению ее поверхностной энергии. В таблице 10.2 приведены значения энергий межфазных границ раздела различных материалов.

Таблица 10.2

**Измеренные значения энергий межфазных границ раздела различных материалов [9]**

Материал	Температура (°С)	Энергия границы раздела (Дж/м <sup>2</sup> )
Твердое тело – газ		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1850	0,905
MgO	25	1,000
TiC	1100	1,190
NaCl (100)	25	0,300
0,2 Na <sub>2</sub> O – 0,80 SiO <sub>2</sub>	1350	0,380
Cu	1080	1,430
Ag	750	1,140
Fe (γ фаза)	1350	2,100
Жидкость – газ		
Вода	25	0,072
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2080	0,700
MgO	2800	0,660
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	900	0,080
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	825	0,213
FeO	1420	0,585
0,13 Na <sub>2</sub> O – 0,13 CaO – 0,74 SiO <sub>2</sub>	1350	0,350

Материал	Температура (°C)	Энергия границы раздела (Дж/м <sup>2</sup> )
0,15 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,23 CaO – 0,62 SiO <sub>2</sub>	1400	0,387
0,30 FeO – 0,21 CaO – 0,49 SiO <sub>2</sub>	1400	0,396
Cu	1120	1,270
Ag	1000	0,920
Fe	1535	1,880
Твердое тело – Жидкость		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) – силикатная глазурь	1000	<0,700
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) – Ag (ж)	1000	1,770
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (т) – Fe (ж)	1570	2,300
MgO (т) – Ag (ж)	1300	0,850
MgO (т) – Fe (ж)	1725	1,600
SiO <sub>2</sub> (стекло) – Cu (ж)	1120	1,370

Схематическое изображение смачивания, приведенное на рисунке 10.4, не учитывает того факта, что для эффективного жидкофазного спекания твердое тело должно иметь некоторую растворимость в жидкости. Растворимость приводит к усложнению геометрии смачивания и требует модификации уравнения Юнга и Дюпре. Полное равновесие должно включать баланс сил в двух измерениях, а также достижение постоянной кривизны поверхностей. Исследования смачивания в условиях растворения были выполнены Кэнноном и др. [18]. На рисунке 10.5 показаны некоторые изменения геометрии смачивания, с учетом растворимости твердого тела в жидкости.

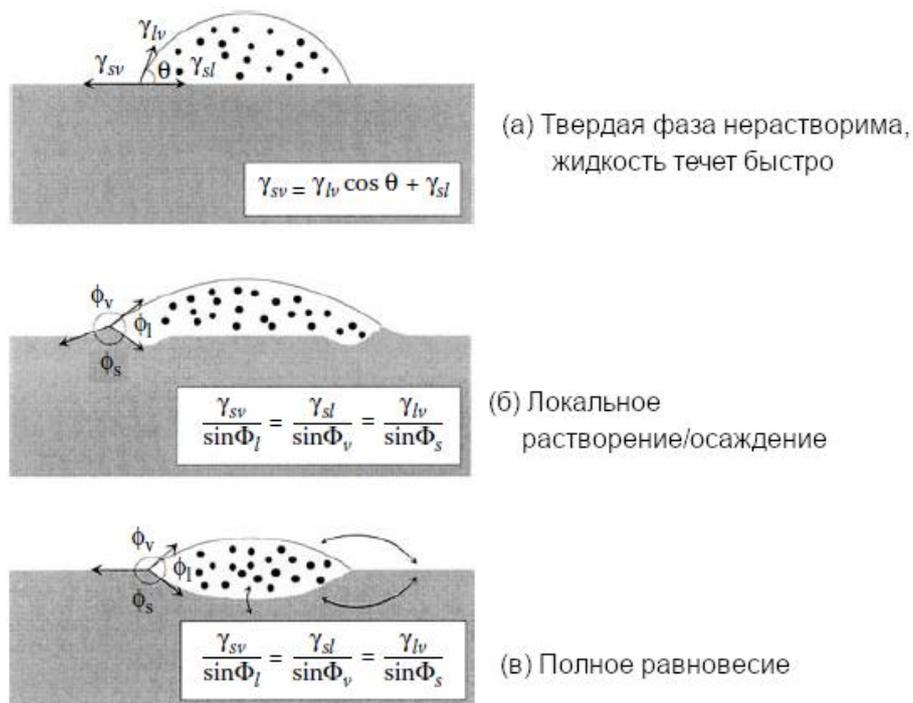


Рисунок 10.5. Схема, демонстрирующая изменение геометрии смачивания в условиях растворимости твердого вещества в жидкости [18]

Растекание (распределение) жидкой фазы в спекаемой заготовке относится к кинетическому процессу, при котором жидкость распределяется по поверхности частиц твердой фазы. Этот процесс важен на начальной стадии – стадии перегруппировки частиц твердой фазы, возникающей вскоре после появления жидкости. Для того, чтобы

происходил процесс распределения жидкости, общая энергия межфазных границ системы должна уменьшаться. При бесконечно малом изменении площади контакта между твердым телом и жидкостью (рисунок 10.4) растекание будет наблюдаться при следующем условии:

$$\gamma_{lv} + \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = 0. \quad (10.4)$$

Таким образом, растекающаяся жидкость имеет нулевой угол смачивания.

### 10.4.2. Двугранный угол

Рассмотрим жидкость, контактирующую с областью стыка двух зерен. Как показано на рисунке 10.6 для двумерного случая, в области пересечения границы зерен и поверхности жидкости будут образовываться канавки. Двугранный угол определяется как угол между поверхностным натяжением на границе раздела твердое тело-жидкость. Выражение, описывающее равновесный двугранный угол, имеет вид:

$$\cos \frac{\psi}{2} = \frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}. \quad (10.5)$$

Поверхностное натяжение на границе раздела твердое тело-твердое тело  $\gamma_{ss}$  равно поверхностному натяжению на границе зерен  $\gamma_{gb}$ , определенному ранее при описании твердофазного спекания.

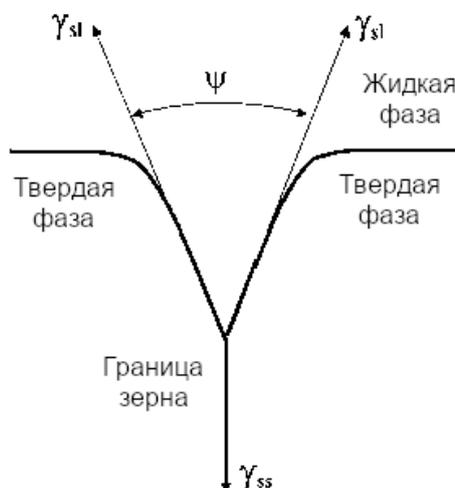


Рисунок 10.6. Двугранный угол  $\psi$  для жидкости, находящейся на стыке зерен

#### *Проникновение жидкости в область границы зерен*

На рисунке 10.7 схематически изображено изменение величины двугранного угла  $\psi$  в зависимости от отношения  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$ . При  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} < 2$  двугранный угол лежит в интервале от 0 до 180°, и жидкость проникает в область границы зерен не полностью. В частности, когда отношение  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$  невелико, проникновение жидкости в область границы зерен ограничено. В этом случае значительный вклад в уплотнение при спекании могут вносить процессы твердофазного спекания. Условие, полностью ограничивающее проникновение жидкости в область границ зерен, выражается как  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} = 2$ . При  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$  ни одно из значений угла  $\psi$  не удовлетворяет уравнению (10.5), что является условием полного

проникновения жидкости в область границ зерен. Одним из следствий выполнения этого условия является снижение прочности такой системы за счет разъединения твердых частиц жидкой прослойкой. С точки зрения физики, выполнение условия  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$  означает, что значение суммы удельных энергий, связанных с двумя границами раздела твердое тело-жидкость, оказывается меньше значения удельной энергии границы раздела твердое тело-твердое тело, поэтому проникновение жидкости в область границ и разделение зерен слоем жидкости приводит к общему снижению энергии системы.

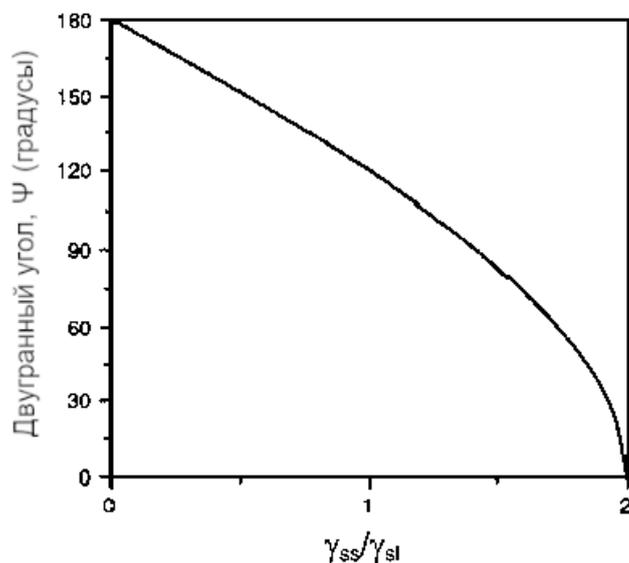


Рисунок 10.7. Зависимость двугранного угла от отношения  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$

### Форма жидкости и зерен

Величина двугранного угла оказывает влияние на форму зерен и форму, приобретаемую жидкой фазой. Если предположить, что в структуре спекаемого материала отсутствует пористость, то равновесная форма жидкой фазы может быть рассчитана [19, 20]. Смитом [21] было показано, что равновесное распределение вторых фаз в зеренной структуре можно объяснить, предположив, что в тройных стыках зерен поверхностные натяжения на границах фаз находятся в состоянии равновесия. На рисунке 10.8 приведено схематическое изображение возможных вариантов формы жидкой фазы, расположенной в тройном стыке зерен.

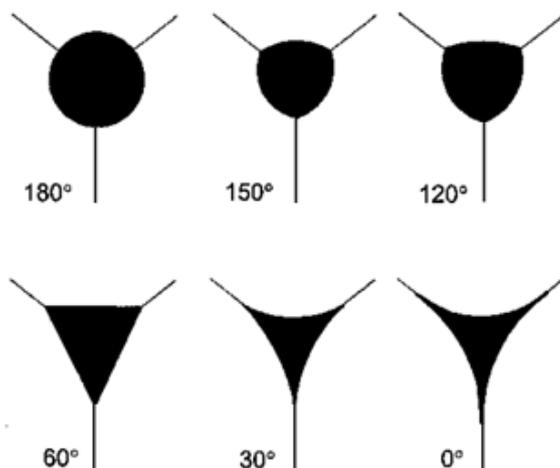


Рисунок 10.8. Схематическое изображение влияния величины двугранного угла на форму жидкой фазы, расположенной в тройных стыках зерен (двумерный случай)

Для того, чтобы получить более реалистичное представление о форме жидкой фазы в структуре спекаемого материала, необходимо рассматривать трехмерный случай (рисунок 10.9).

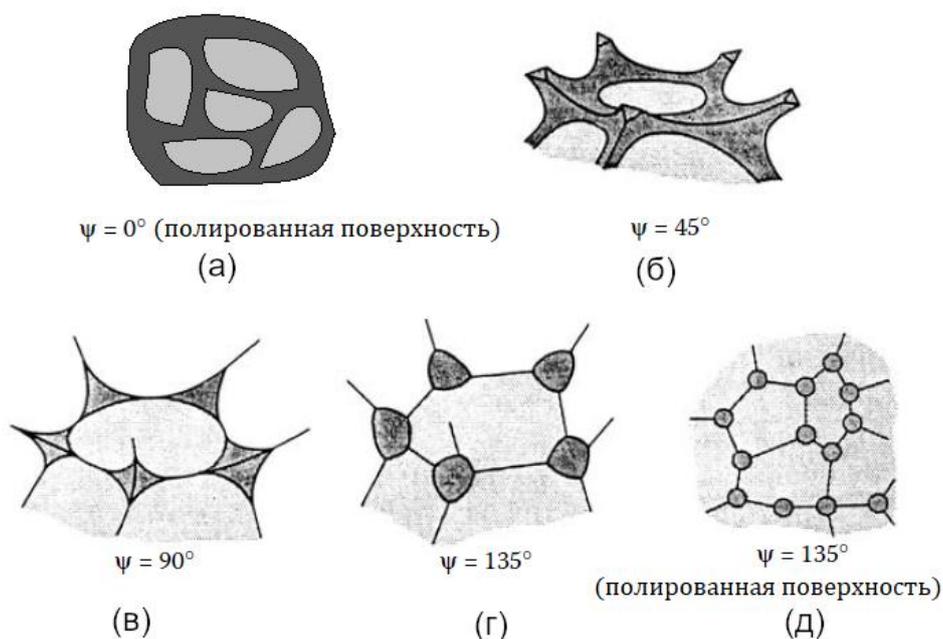


Рисунок 10.9. Схематическое изображение влияния величины двугранного угла на форму жидкой фазы, расположенной в стыках зерен (трехмерный случай) [9]

При  $\psi = 0$  жидкость полностью проникает в область между зернами, и контакты твердое тело-твердое тело отсутствуют. По мере увеличения  $\psi$  проникновение жидкой фазы в область межзеренного пространства должно уменьшаться, в то время как количество контактов твердое тело-твердое тело (т. е. площадь границ зерен) должно увеличиваться. Однако при значениях  $\psi < 60^\circ$  жидкость все еще имеет возможность неограниченно распространяться вдоль граней зерен, формирующих тройные стыки, в результате чего структура спекаемого образца будет состоять из двух непрерывных взаимопроникающих фаз. При значениях угла  $\psi > 60^\circ$  жидкая фаза образует изолированные области в четверных стыках зерен. Характеристики микроструктур, полученных при различных значениях двугранного угла, приведены в таблице 10.3. Следует помнить, что приведенные изображения равновесной формы жидкой фазы представляют собой некоторую идеализированную картину. В реальных системах будут наблюдаться локальные отклонения формы жидкой фазы от приведенных изображений.

Таблица 10.3

**Особенности микроструктуры двухфазной керамики, полученной методом жидкофазного спекания, для различных соотношений поверхностных энергий  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$  и соответствующих двугранных углов  $\psi$**

$\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$	$\psi$	Микроструктура
$\geq 2$	$0^\circ$	Все зерна разделены жидкой фазой
$\sqrt{3} - 2$	$0 - 60^\circ$	Сплошная жидкая фаза проникает во все тройные стыки; Частичное проникновение жидкой фазы в границы зерен
$1 - \sqrt{3}$	$60 - 120^\circ$	Изолированная жидкая фаза частично проникает в тройные стыки
$\leq 1$	$\geq 120^\circ$	Изолированная жидкость находится в четверных стыках

### 10.4.3. Влияние растворимости

При жидкофазном спекании следует учитывать два вида растворимости: растворимость твердой фазы в жидкости и растворимость жидкости в твердой фазе. Хорошая растворимость твердой фазы в жидкости приводит к уплотнению и необходима для жидкофазного спекания. С другой стороны, высокой растворимости жидкости в твердой фазе следует избегать, поскольку это приводит к переходному жидкофазному спеканию. Переходное жидкофазное спекание, как было отмечено ранее, успешно использовалось для некоторых систем, но в целом этот процесс плохо поддается контролю. На рисунке 10.10 приведено схематическое изображение влияния растворимости на процесс уплотнения.

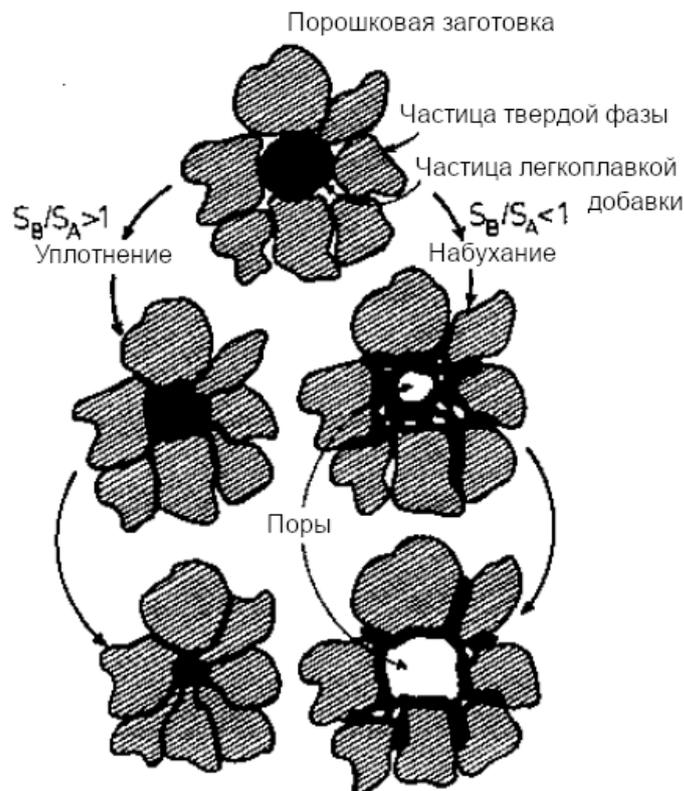


Рисунок 10.10. Влияние растворимости на уплотнение или набухание прессовки [15]

Размер частиц твердой фазы влияет на их растворимость в жидкости. Следуя уравнению (9.3) для связи между концентрацией растворенного вещества и радиусом частицы и принимая растворимость как эквивалент концентрации, получаем:

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \frac{2\gamma_{sl}\Omega}{kTa}, \quad (10.6)$$

где  $S$  – растворимость частицы радиуса  $a$  в жидкости,  $S_0$  – равновесная растворимость твердого тела в жидкости на плоской границе раздела,  $\gamma_{sl}$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-жидкость,  $\Omega$  – атомный объем,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура.

Согласно уравнению (10.6), растворимость увеличивается с уменьшением радиуса частицы, поэтому массоперенос будет происходить от мелких частиц к крупным, по механизму Оствальдовского созревания. Кроме того, неровности на поверхности частиц имеют небольшой радиус кривизны, и, следовательно, имеют тенденцию к растворению.

Ямки, расщелины и перемычки между частицами (области контакта) имеют отрицательный радиус кривизны, поэтому процесс растворения этих областей подавлен, а процессы осаждения в них ускорены.

#### 10.4.4. Капиллярные силы

Для жидкости с нулевым углом смачивания разность давлений, определяемая уравнением (10.1), приводит к появлению больших сжимающих напряжений, приложенных к частицам. В общем случае величина и характер напряжений будут зависеть от нескольких факторов, таких как: угол смачивания, объем жидкости, размер частиц и расстояние между ними. Для оценки влияния этих переменных на величину капиллярных сил, действующих со стороны жидкости, рассмотрим идеализированную модель, состоящую из двух сфер одинакового радиуса  $a$ , находящихся на расстоянии  $h$  друг от друга и разделенных жидкостью (жидким мостиком) с контактным углом  $\theta$  (рисунок 10.11). Форма жидкого мениска называется нодоидом<sup>87</sup>, и аналитическое решение для нее описывается с использованием эллиптических интеграллов. Точный расчет формы мениска и капиллярной силы сложен. Для дальнейшего анализа воспользуемся приближением, в котором форма мениска считается частью круга. В этом приближении разность давлений на мениске, на границе жидкость-газ, определяется выражением:

$$\Delta p = \gamma_{lv} \left( \frac{1}{Y} - \frac{1}{r} \right), \quad (10.7)$$

где  $Y$  и  $r$  – главные радиусы кривизны мениска.

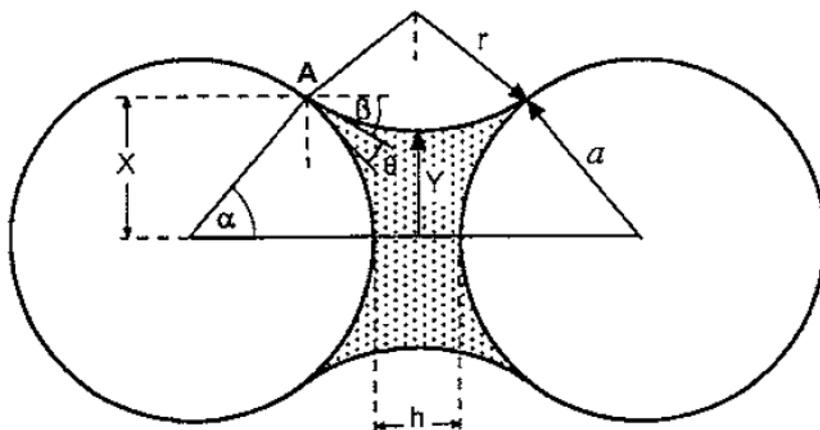


Рисунок 10.11. Схематическое изображение модели двух сфер, разделенных жидким мостиком

Сила, действующая на две сферы, является суммой вкладов от (1) разности давлений  $\Delta p$  на мениске, на границе жидкость-газ и (2) поверхностного натяжения жидкости [19, 23]. Обычно величина силы оценивается в точке  $A$  на рисунке 10.11. В этом случае выражение для силы имеет вид:

$$F = -\pi X^2 \Delta p + 2\pi X \gamma_{lv} \cos \beta, \quad (10.8)$$

где  $F$  считается положительной величиной, когда сила является сжимающей.

<sup>87</sup> Нодоид – гиперболическая (седловидная) поверхность постоянной средней кривизны (прим. ред.)

В некоторых более ранних литературных источниках рассматривался вклад только первого слагаемого из уравнения (10.8), но Хэди и Кан [22] показали, что уравнение (10.8) является более корректным выражением для описания силы  $F$ . Подставляя  $\Delta p$  из (10.7) и полагая  $X = a \cdot \sin \alpha$ , преобразуем уравнение (10.8) к виду:

$$F = -\pi a^2 \gamma_{lv} \left( \frac{1}{Y} - \frac{1}{r} \right) \sin^2 \alpha + 2\pi a \gamma_{lv} \sin \alpha \cos \beta. \quad (10.9)$$

Расстояние между сферами равно:

$$h = 2[r \sin \beta - a(1 - \cos \alpha)]. \quad (10.10)$$

Углы связаны соотношением:

$$\alpha + \beta + \theta = \frac{\pi}{2}. \quad (10.11)$$

Подставляя  $\beta$  из (10.11) в уравнение (10.10), получим:

$$r = \frac{h + 2a(1 - \cos \alpha)}{2 \cos(\theta + \alpha)}. \quad (10.12)$$

Положительный радиус кривизны мениска определяется выражением:

$$Y = a \sin \alpha - r[1 - \sin(\theta + \alpha)]. \quad (10.13)$$

Подставляя  $r$  из уравнения (10.12), получаем:

$$Y = a \sin \alpha - \frac{h + 2a(1 - \cos \alpha)}{2 \cos(\theta + \alpha)} [1 - \sin(\theta + \alpha)]. \quad (10.14)$$

Объем жидкого мостика составляет:

$$V = 2\pi(r^3 + r^2Y) \left\{ \cos(\theta + \alpha) - \left[ \frac{\pi}{2} - (\theta + \alpha) \right] \right\} + \pi Y^2 r \cos(\theta + \alpha). \quad (10.15)$$

Интересным случаем является решение уравнения (10.8) для величины капиллярной силы  $F$ , как функции расстояния  $h$  между частицами при заданной объемной доле жидкости. На рисунке 10.12 показаны рассчитанные значения капиллярной силы  $F$  между двумя вольфрамовыми сферами, разделенными мостиком из жидкой меди, в зависимости от величины  $h$  для нескольких значений  $V/V_0$ , где  $V_0$  – объем вольфрамовой сферы [24]. На рисунке 10.12 приведены результаты для двух крайних значений краевого угла смачивания:  $\theta = 8^\circ$  и  $\theta = 85^\circ$ . В расчетах поверхностная энергия жидкой меди была принята равной  $1,28 \text{ Дж/м}^2$ . При угле смачивания, равном  $\theta = 8^\circ$  капиллярная сила велика и является сжимающей при любой объемной доле жидкости, и уменьшается с увеличением расстояния  $h$  (рисунок 10.12а). При больших значениях  $h$  зависимость  $F$  от объема жидкости также является обратно пропорциональной. При угле смачивания равном  $\theta = 85^\circ$ , сила  $F$  имеет отрицательное значение (сила является отталкивающей) для малых значений  $h$ , но становится сжимающей при больших значениях  $h$ . Можно предположить, что при значении  $F = 0$  в системе будет достигнуто равновесное состояние (рисунок 10.12б).

Важным следствием этих расчетов является то, что при малых и больших углах смачивания могут наблюдаться очень разные процессы перегруппировки частиц. Из приведенного анализа видно, что для эффективной перегруппировки частиц и достижения высокой плотности краевой угол смачивания должен быть низким.

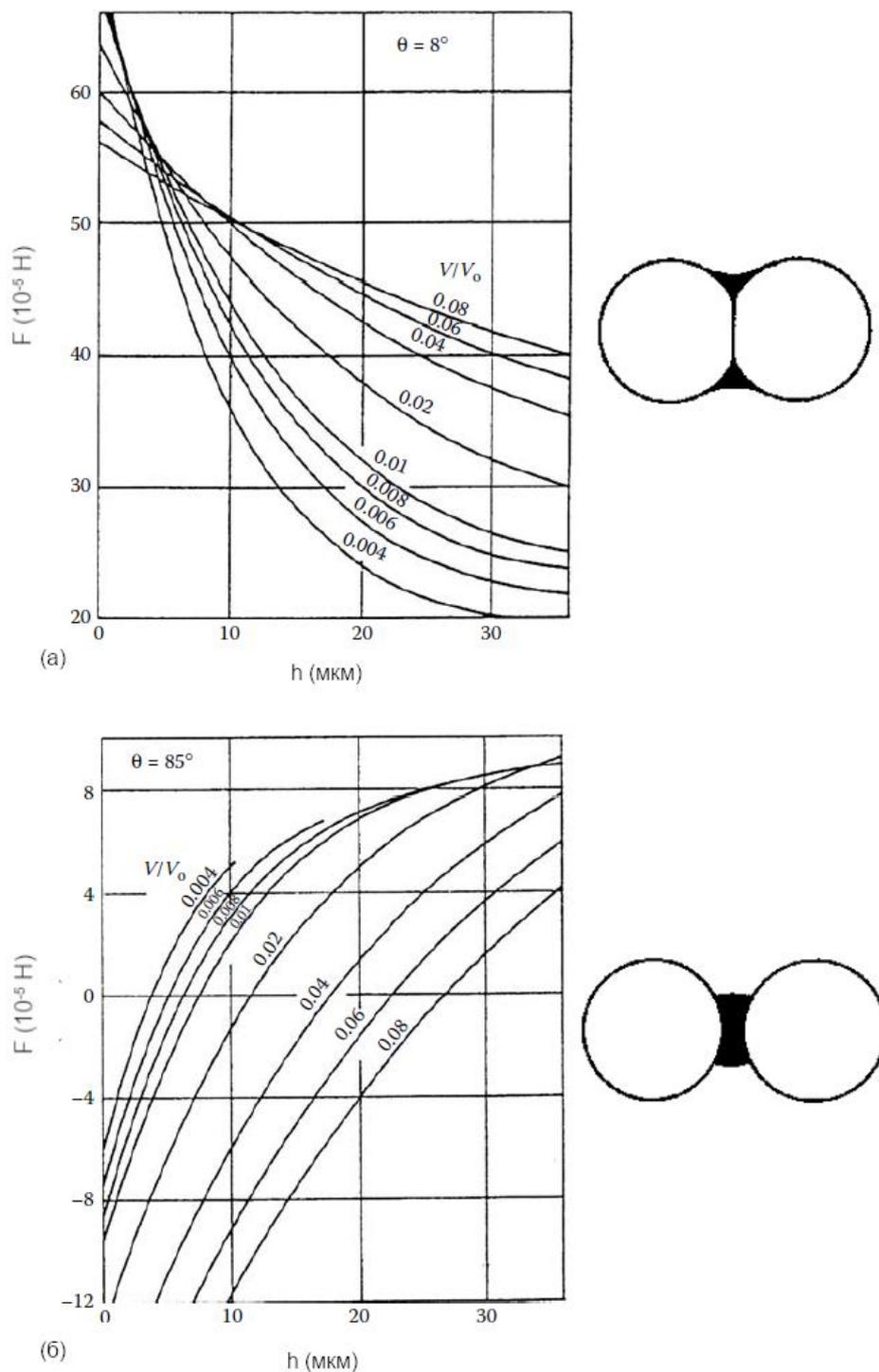


Рисунок 10.12. Рассчитанное значение капиллярных сил между двумя частицами вольфрама, разделенными жидкой медью, в зависимости от расстояния между частицами и объемной доли жидкости ( $V$ ), нормированной на объем вольфрамовой сферы ( $V_0$ ) при двух значениях краевого угла смачивания: (а)  $\theta = 8^\circ$  и (б)  $\theta = 85^\circ$  [24]

### 10.4.5. Влияние силы тяжести

Из-за относительно низкой эффективной вязкости порошковых прессовок, содержащих жидкую фазу, их вес может вызвать значительное коробление при спекании, особенно это актуально для систем, содержащих большое количество жидкой фазы (5-10 об.%). В работах [25-28] было изучено влияние кинетических и микроструктурных факторов на коробление заготовок тяжелых сплавов во время жидкофазного спекания. В

них также были разработаны макроскопические модели для прогнозирования влияния на коробление таких параметров, как масса заготовки, начальная плотность, содержание твердых частиц и значение двугранного угла. На практике во время спекания изделий большого размера для предотвращения коробления необходимо использование специальных суппортов [29].

Сила тяжести может привести к перераспределению жидкости в спекаемой системе, и, как следствие, к оседанию твердых частиц или оттоку жидкости в нижнюю область заготовки. Разделение твердой и жидкой фаз (сегрегация) под действием гравитации особенно часто проявляется в системах, в которых количество жидкости велико и существует значительная разница в плотностях твердых частиц и жидкой фазы, как, например, в случае твердых сплавов и сплавов тяжелых металлов [30]. Более тяжелые твердые частицы оседают в нижней области заготовки, оставляя более легкую жидкость наверху. Разделение твердой и жидкой фаз приводит к короблению и большим микроструктурным различиям по всей высоте изделия. Влияние силы тяжести было также изучено в условиях микрогравитации [31]. В этом случае твердые частицы и жидкость не разделяются, как в случае действия на них силы тяжести. Однако даже в условиях микрогравитации твердые частицы не распределяются равномерно при высоком содержании жидкости. Вместо этого твердые частицы агломерируются, как это показано на рисунке 10.13 для тяжелого вольфрамового сплава. Поскольку это металлическая система, эффекты, связанные с наличием поверхностного заряда, отсутствуют. Частицы двигаются в результате развития процессов неравномерного растворения и осаждения вдоль их поверхностей, что приводит к их столкновению и соединению. Возможно, в областях контакта между частицами присутствует жидкая пленка, но в экспериментальных работах этого показано не было.

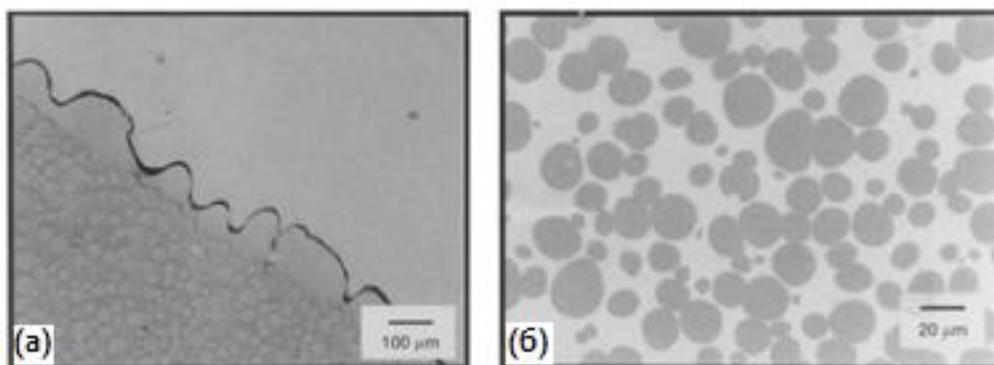


Рисунок 10.13. Микрофотографии тяжелого вольфрамового сплава W (15,4 мас.% Ni, 6,6 мас.% Fe) после жидкофазного спекания в течение 1 мин в условиях микрогравитации при температуре 1507 °С: (а) край образца при малом увеличении, виден волнистый фронт затвердевшего расплава; (б) внутренняя часть образца при большом увеличении, видна агломерация зерен вольфрама

## 10.5. ПЛЕНКИ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН

При теоретическом анализе жидкофазного спекания часто предполагается, что состав и структура жидкой фазы постоянны. Это не всегда так. Жидкая фаза, смачивающая твердые частицы, как было показано ранее, приводит к появлению сжимающих капиллярных сил, что эквивалентно помещению спекающейся системы под действие довольно большого гидростатического сжатия. Эволюция слоя жидкой фазы, расположенного на границах зерен, под действием капиллярной и других сил стала предметом недавних исследований.

После стадии перегруппировки твердых частиц уплотнение заготовки происходит за счет механизма растворения-осаждения, и жидкий слой, разделяющий зерна, со временем становится все тоньше. Если предположить, что между поверхностями зерен нет отталкивания, то в конечном итоге может быть достигнута стадия, при которой размер капилляра окажется настолько маленьким (жидкий слой окажется настолько тонким), что поток жидкости через него будет затруднен. Процессы растворения-осаждения могут продолжаться, но с гораздо меньшей скоростью. С точки зрения кинетики, возникает конкуренция между скоростью уплотнения и скоростью, с которой толщина жидкого слоя становится меньше за счет вязкого потока. В конечном итоге будет достигнута некая предельная толщина капилляра (жидкого слоя), при которой уплотнение завершится, потому что поток жидкости через него станет очень медленным.

Наблюдения, выполненные с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением, часто выявляют между зернами аморфную пленку, представляющую собой обычно силикатное стекло, толщиной 0,5–2 нм. Такие пленки наблюдаются во многих керамических материалах, изготовленных методом жидкофазного спекания. К таким материалам относятся  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZnO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 10.14). Существуют свидетельства того, что толщина пленки на границах зерен имеет некоторое *равновесное* значение, сохраняющееся постоянным для всех границ в любом заданном материале независимо от объемной доли стеклообразной фазы (при этом ее избыток располагается где-то в другом месте, например, в тройных или четверных стыках зерен).

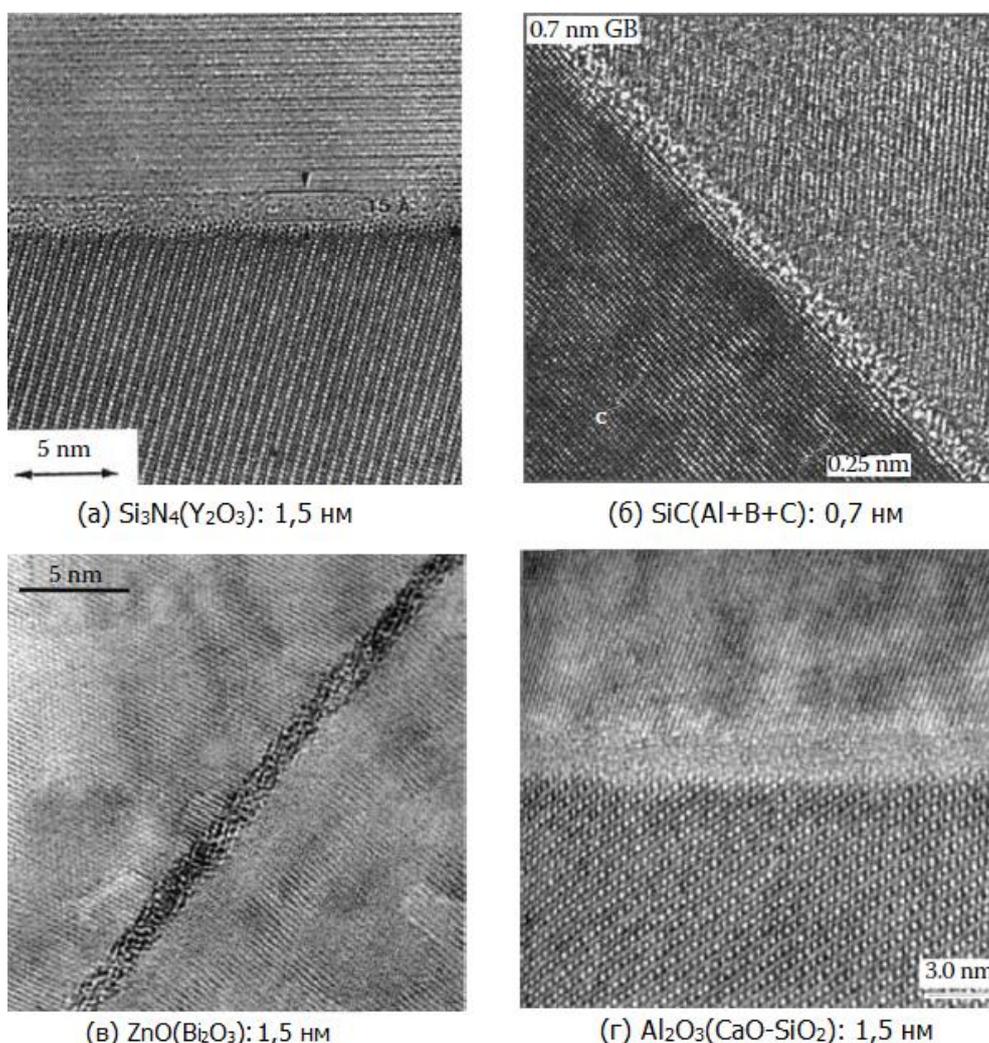


Рисунок 10.14. Аморфная пленка равновесной толщины, лежащая на границах зерен в материале: (а)  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$ ; (б)  $\text{SiC}(\text{Al}+\text{B}+\text{C})$ ; (в)  $\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ ; (г)  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CaO}-\text{SiO}_2)$

Ландж [32] применил теорию, разработанную для плоских пластин, разделенных жидким слоем, для расчета скорости утонения за счет вязкого течения жидкого слоя, разделяющего две сферические частицы. Скорость сближения двух пластин, разделенных ньютоновской вязкой жидкостью, равна [33]:

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2\pi h^5}{3\eta A^2 h_0^2} F, \quad (10.16)$$

где  $h$  – толщина жидкого слоя в момент времени  $t$ ,  $h_0$  – начальная толщина слоя,  $F$  – сжимающая сила, действующая на пластины,  $\eta$  – вязкость жидкости,  $A$  – площадь контакта между жидкостью и пластиной.

Для того, чтобы применить уравнение (10.16) для случая жидкофазного спекания рассмотрим приведенную на рисунке 10.15 модель двух сфер, удерживаемых вместе за счет действия капиллярной силы через жидкий мостик. Определим сколько времени потребуется для того, чтобы полностью выдавить жидкость из области контакта этих сфер. Подставляя  $y = h/h_0$  в уравнение (10.16) и интегрируя, определим время, в течение которого  $y$  будет стремиться к нулю:

$$t_f = \frac{3\eta A^2}{8\pi h_0^2 F} \left( \frac{1}{y^4} - 1 \right). \quad (10.17)$$

Это уравнение показывает, что  $t_f = \infty$  для  $y = 0$ . Следовательно, при любой длительности эксперимента между сферами останется некоторый слой жидкости. Дальнейший анализ данной проблемы с учетом сближения центров частиц вследствие процесса уплотнения показывает, что для смачивающей жидкости слой некоторой конечной толщины всегда остается между частицами при любой длительности эксперимента, хотя его толщина будет постепенно уменьшаться со временем. Однако, когда слой жидкости становится очень тонким (лежит в нанометровом диапазоне), доминирующими механизмами уплотнения становятся другие, отличные от вязкого течения. К ним относятся механизмы, вызванные действием «структурных» и «химических» сил, а также силами взаимодействия между зарядами.

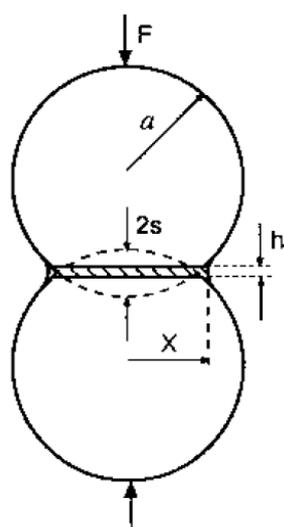


Рисунок 10.15. Модель двух сфер, разделенных жидким слоем толщиной  $h$

Кларк [34] предложил объяснение существования *равновесной* толщины пленки на границах зерен с точки зрения баланса между силами притяжения Ван-дер-Ваальса,

действующими между зернами, и короткодействующими силами отталкивания, обусловленными сопротивлением деформации силикатной жидкости. Силы отталкивания, называемые *разъединяющими* или *стерическими* силами, объясняются структурным упорядочением тетраэдров оксида кремния в пленке, расположенной на поверхностях кристаллических зерен. Идея структурного расклинивающего давления не нова, она была предложена Дерягиным и Чураевым [35].

Предполагается, что в рассматриваемой системе для микроскопических толщин силикатной фазы структура жидкости не является хаотично упорядоченной, как этого можно было бы ожидать для больших объемов жидкости. Вместо этого вблизи каждого зерна жидкость имеет некоторую структуру (ориентационное упорядочение). Если корреляционная длина, связанная с ориентационными флуктуациями, равна  $\xi$ , то ориентационный порядок, налагаемый зернами на структуру жидкой фазы, будет увеличивать значение  $\xi$  в жидкости. Предполагая, что зерна имеют плоские стороны и разделены расстоянием  $h$ , отталкивающая сила (на единицу площади границы) определяется выражением [34]:

$$F_S = \frac{\alpha\eta_0^2}{\sin h^2 (h/2\xi)}, \quad (10.18)$$

где  $\alpha\eta_0^2$  соответствует разности свободной энергии пленок, имеющих и не имеющих упорядоченного строения.

Кларк и др. [36] исследовали влияние двойного электрического слоя, способствующего отталкиванию, и тем самым способствующего стабилизации толщины пленки. Это отталкивание имеет ту же самую природу, что и отталкивание, описанное в теории ДЛФО коллоидной стабильности (Глава 4, п. 4.5.5). Предполагая, что зерна имеют плоские параллельные грани, разделенные расстоянием  $h$ , выражение для отталкивания, вызванного двойным электрическим слоем, имеет вид:

$$F_R = \frac{8kT}{\pi z^2 h^2 b_L} \left( \tan h \frac{ze\phi_0}{4kT} \right)^2 (Kh)^2 \exp(-Kh), \quad (10.19)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $z$  – валентность определяющих заряд ионов,  $e$  – заряд электрона,  $\phi_0$  – поверхностный потенциал,  $K$  – обратная длина Дебая, а  $b_L$  – *длина Бьеррума*, равная:

$$b_L = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 kT}, \quad (10.20)$$

где  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкой среды,  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума.

Сила притяжения Ван-дер-Ваальса, действующая между зернами (имеющими плоские стороны и разделенные расстоянием  $h$ ), найденная в Главе 4, определяется выражением:

$$F_A = -\frac{A}{6\pi h^3}, \quad (10.21)$$

где  $A$  – постоянная Гамакера.

Условие равновесия сил можно записать в виде:

$$F_R + F_S = F_A + p_c, \quad (10.22)$$

где  $p_c$  – приведенное сжимающее капиллярное давление, которое удерживает зерна вместе.

Многие данные, необходимые для оценки вкладов Ван-дер-ваальсовых сил, разъединяющих сил и сил, действующих со стороны двойного электрического слоя, в настоящее время недоступны. Однако теоретические оценки величины равновесного расстояния между сферами качественно согласуются с экспериментальными данными. Исследования, проведенные на  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , легированном Ca, показывают, что равновесная толщина пленки с увеличением концентрации Ca сначала уменьшается, а затем увеличивается (рисунок 10.16) [37]. Изменение толщины пленки было качественно объяснено с точки зрения достижения равновесия сил притяжения Ван-дер-Ваальса, разъединяющей силы и силы, действующей со стороны двойного электрического слоя. Такое равновесие схематически изображено на рисунке 10.17. Нелегированный  $\text{Si}_3\text{N}_4$  является электрически нейтральным (электрический заряд отсутствует), поэтому равновесная толщина межзеренного слоя стеклообразной фазы контролируется только Ван-дер-ваальсовыми и стерическими силами, а структура слоя может быть представлена в виде сетчатой структуры чистого  $\text{SiO}_2$  (рисунок 10.17а). Добавление в слой ионов  $\text{Ca}^{2+}$  может иметь двойной эффект. Оно может приводить к разрыву сетчатой структуры  $\text{SiO}_2$  и структурному упорядочению тетраэдров оксида кремния, вызванному зернами  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , тем самым уменьшая величину разъединяющих сил (рисунок 10.17б). Добавление ионов  $\text{Ca}^{2+}$  также приводит к появлению в системе заряженных частиц и, при условии абсорбирования ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , может возникнуть отталкивающая сила, действующая со стороны двойного электрического слоя (рисунок 10.17в). Поскольку известно, что  $\text{Ca}^{2+}$  является мощным модификатором сетчатой структуры  $\text{SiO}_2$ , то наиболее сильным эффектом легирования будет снижение величины разъединяющих сил. Дальнейшее добавление  $\text{Ca}^{2+}$  увеличивает отталкивающие силы, действующие со стороны двойного электрического слоя, что приводит к увеличению толщины пленки.

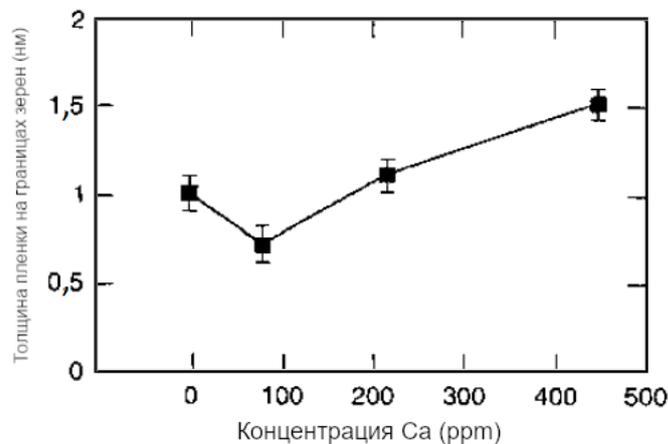


Рисунок 10.16. Зависимость равновесной толщины границы зерна от концентрации Ca, добавленного в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Измерения выполнены с помощью просвечивающей электронной микроскопии [37]

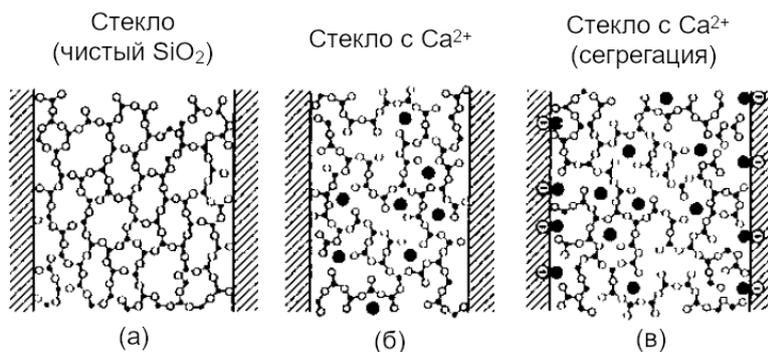


Рисунок 10.17. Модель изменения равновесия сил в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , легированном Ca [37]

Объяснение существования равновесной толщины пленки в  $\text{Si}_3\text{N}_4$  в терминах равновесия сил содержит одну серьезную проблему. Более поздние исследования не выявили четких доказательств сегрегации  $\text{Ca}^{2+}$  на границах зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [38]. Концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  является постоянной по длине и толщине пленки. На основании этих исследований было высказано предположение о том, что увеличение толщины пленки с увеличением концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  (рисунок 10.16) могло быть связано со снижением сил притяжения Ван-дер-Ваальса, а не с увеличением сил, действующих со стороны двойного электрического слоя. Также для системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , легированной  $\text{Ca}^{2+}$  (при некоторой фиксированной концентрации), наблюдается отличие состава пленки, расположенной вдоль границ зерен, и стеклообразной фазы, расположенной в тройных и четверных стыках зерен. Состав пленки также меняется от одной границы к другой (рисунок 10.18). Изменение состава пленки наблюдается и в других системах [39] и является скорее обычным явлением, чем исключением. Состав пленки оказывает влияние на равновесие сил и, следовательно, на ее толщину. Постоянство толщины пленки в заданном материале указывает на то, что вариация ее состава от границы к границе может быть вызвана другими факторами.

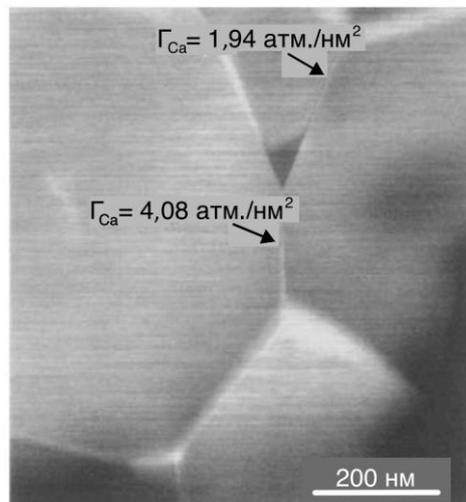


Рисунок 10.18. Результаты просвечивающей электронной микроскопии, показывающие лежащие на границах зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$  пленки с различным содержанием кальция [38]

Другое объяснение, основанное на *термодинамическом подходе*, было предложено для системы  $\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ , в структуре которой наблюдается тонкая аморфная пленка (1,0–1,5 нм) вдоль границ зерен [40]. В рамках этого объяснения утверждается, что наличие тонкой аморфной пленки приводит к получению конфигурации границ раздела с минимальной свободной энергией. В таком случае величина свободной энергии границы, содержащей аморфную пленку, должна быть меньше суммы энергии границы, не содержащей аморфную пленку, и свободной энергии распределения стеклообразной фазы (образования твердого раствора или распределение несмачивающей второй фазы вдоль границ зерен). При таких условиях было бы энергетически нецелесообразно удалять аморфную пленку, расположенную на границах зерен, путем ее кристаллизации или осушения.

В ряде керамических материалов также наблюдаются пленки большой толщины (от 10 нм до нескольких микрон), оказывающие значительное влияние на микроструктуру и свойства конечного изделия. Для выбранного материала толщина пленок зависит от общей объемной доли жидкости и может варьироваться при переходе от одной границы к другой.

## 10.6. ОСНОВНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

Перейдем к более подробному рассмотрению основных механизмов и процессов, происходящих при жидкофазном спекании. Для удобства дальнейшее рассмотрение будет разделено на три части, относящиеся к трем основным стадиям жидкофазного спекания. При этом следует понимать, что между этими стадиями нет четкой границы (существует некоторое перекрытие).

### 10.6.1. Стадия 1: Перегруппировка частиц и перераспределение жидкой фазы

Относительно высокое капиллярное давление, возникающее при жидкофазном спекании и действующее на мелкие частицы твердой фазы, будет приводить к их быстрой перегруппировке до тех пор, пока вязкость системы остается достаточно низкой. Однако другие процессы также могут ускорять перегруппировку частиц твердой фазы, что, в свою очередь, может приводить к важным последствиям. Следует также отметить, что появление градиента капиллярного давления заставляет жидкость течь из областей, содержащих поры большего размера, в области, содержащие поры меньшего размера, приводя к её перераспределению.

#### 10.6.1.1. Перераспределение жидкой фазы

Экспериментальные исследования показывают, что при жидкофазном спекании может наблюдаться значительное перераспределение жидкой фазы. Наиболее яркое свидетельство такого перераспределения было получено в эксперименте Квона и Юна [41], исследовавших спекание порошков мелкодисперсного вольфрама, содержащих крупные частицы никеля. При спекании частицы никеля расплавились, образовавшаяся жидкая фаза перераспределялась, а на месте частиц никеля образовывались крупные поры. Как показано на рисунке 10.19, жидкая фаза сначала заполняет мелкие поры, а потом большие. Сложность моделирования такого процесса заключается в том, что локальная кривизна поверхности жидкой фазы существенно зависит от локальной геометрии. В связи с этим количественные оценки могут быть сделаны только для некоторых идеализированных микроструктур.

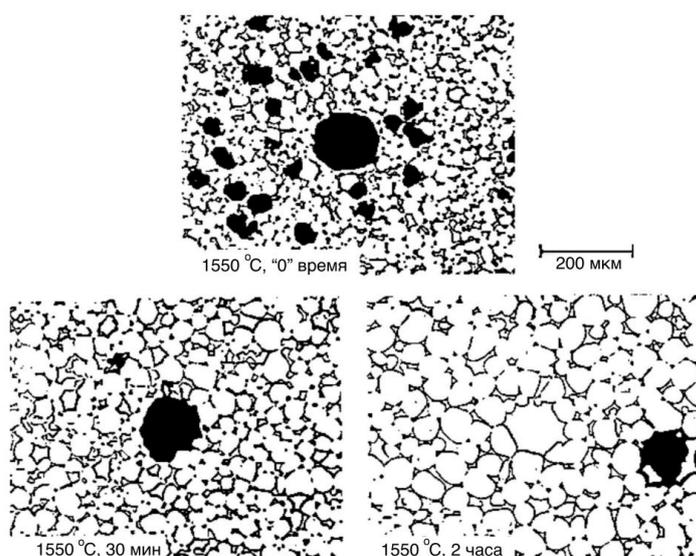


Рисунок 10.19. Изменение микроструктуры порошковой заготовки, состоящей из смеси мелкозернистого порошка W (10 мкм), 2 вес.% порошка Ni (30 мкм) и 2 вес.% порошка Ni (125 мкм), демонстрирующее последовательное заполнение пор [41]

Перераспределение жидкой фазы было проанализировано в работе Шоу [42] для случая двумерной модели круглых частиц. Использованный в работе подход включал определение равновесного распределения жидкости в различных упаковках частиц при условии, что в состоянии равновесия химический потенциал жидкости на поверхности всех пор исследуемого массива частиц одинаков. Химический потенциал атома под поверхностью мениска границы раздела жидкость-газ со средним радиусом кривизны  $r$  равен:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\gamma_{lv}\Omega}{r}, \quad (10.23)$$

где  $\mu_0$  – химический потенциал атома, находящегося под плоской поверхностью,  $\gamma_{lv}$  – поверхностная энергия границы раздела жидкость-газа и  $\Omega$  – атомный объем.

Следовательно, условие, при котором химический потенциал на поверхности всех пор одинаков, эквивалентно условию равенства радиуса кривизны всех менисков.

Для системы, состоящей из плотноупакованных частиц сферической формы (с порами, имеющими «треугольную» форму, то есть координационное число которых равно 3) возможны два варианта распределения жидкости (рисунок 10.20). При малой объемной доле жидкость будет равномерно распределяться в областях перешейков между частицами (рисунок 10.20а). Увеличение объемной доли жидкости будет приводить к равномерному увеличению её содержания в областях перешейков. При достижении некоторого критического значения объемной доли, жидкость начнет принимать конфигурации, обусловленные минимизацией площади ее поверхности. В этом случае вместо равномерного заполнения каждой поры, жидкость заполнит лишь часть из них, а оставшаяся жидкость будет находиться в областях перешейков (рисунок 10.20б). Изменение объемной доли жидкости на этом этапе не оказывает влияния на количество жидкости, находящейся в областях перешейков, а просто изменяет долю заполненных жидкостью пор. Увеличение краевого угла смачивания уменьшает диапазон объемной доли, при котором жидкость равномерно распределяется в областях перешейков.

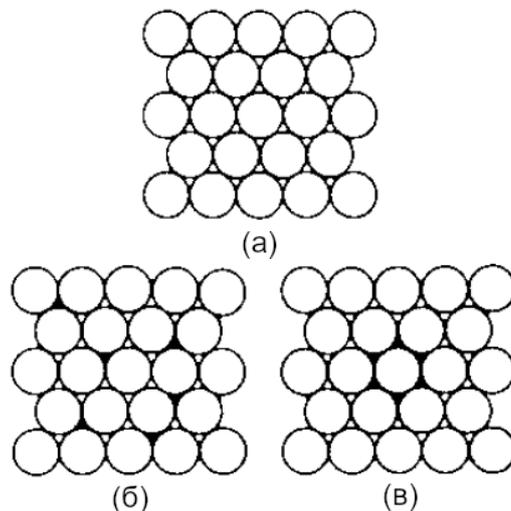


Рисунок 10.20. Возможные равновесные конфигурации распределения жидкости в системе, состоящей из плотноупакованных частиц сферической формы: (а) области перешейков заполнены жидкостью, (б) часть пор полностью заполнена жидкостью, и (в) тоже, что и (б), но с неоднородным распределением жидкости [42]

Наиболее ценным результатом такого анализа является способ, посредством которого изначально неоднородно распределенная жидкость перераспределяется в двумерном массиве частиц. В случае, когда содержание жидкости в системе мало, она

находится в областях перешейков и всегда существует сила, заставляющая ее равномерно перераспределяться. Во втором случае поры в системе однородно заполнены жидкостью, то есть жидкость в системе распределена все еще равномерно (рисунок 10.20б). В случае, когда поры в системе заполняются неоднородно (см. рисунок 10.20в), движущая сила для равномерного перераспределения жидкости в системе исчезает.

На рисунке 10.21 приведено схематическое изображение системы, состоящей из частиц сферической формы и пор, имеющих координационные числа (КЧ), равные 3 и 6. Несмотря на простоту геометрического построения такой системы, она может дать некоторое представление о перераспределении жидкости в неоднородно упакованной порошковой заготовке. Диаграмма, показывающая распределение жидкости в объеме заготовки, представлена на рисунке 10.22. Для построения подобной диаграммы можно использовать расчеты свободной энергии. На диаграмме показана доля частиц, окружающих поры с КЧ = 6, как функция объемной доли жидкости. Помимо заштрихованной области в правой части диаграммы, можно выделить еще четыре области.

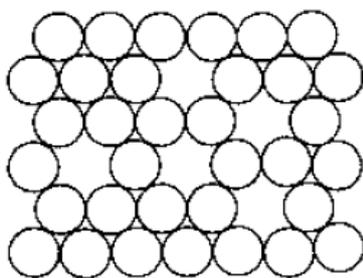


Рисунок 10.21. Схематическое изображение системы, состоящей из частиц сферической формы и пор, имеющих КЧ = 3 и 6 [42]

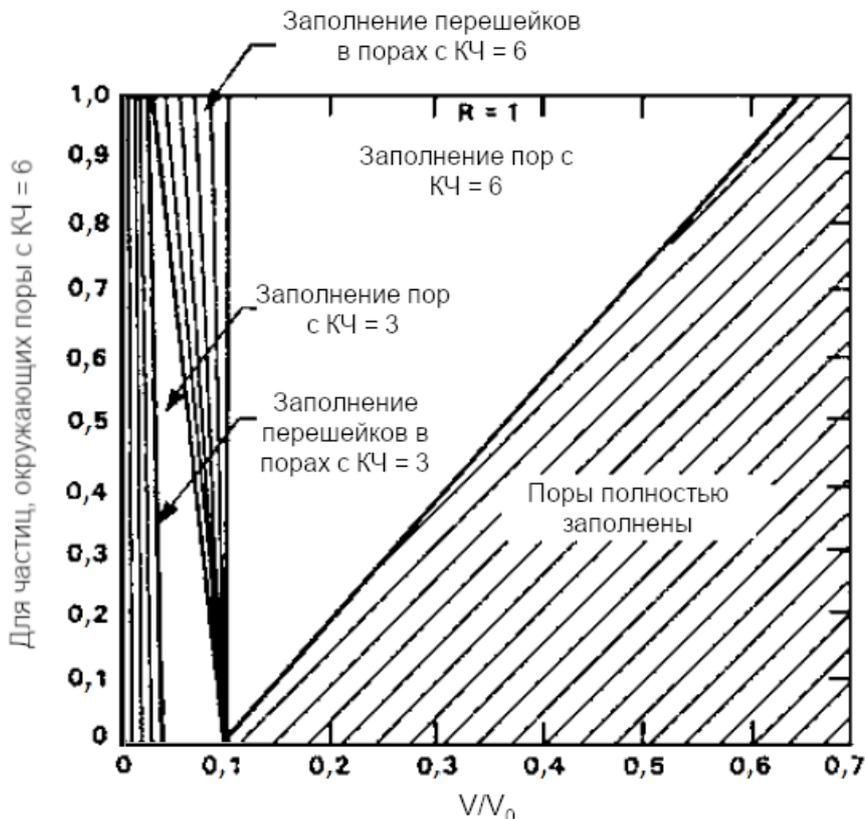


Рисунок 10.22. Диаграмма распределения жидкости для системы, состоящей из частиц сферической формы и пор, имеющих КЧ = 3 и 6 [42]

Для того чтобы проиллюстрировать смысл диаграммы, представленной на рисунке 10.22, рассмотрим структуру, содержащую фиксированную долю частиц, расположенных вокруг пор с координационным числом, равным 6, и рассмотрим, как эти поры будут заполняться при увеличении объемной доли жидкости. При малой объемной доле жидкость располагается только в областях перешейков. Каждая точка этой области диаграммы лежит на соединительной линии, представляющей заполненные жидкостью перешейки в порах с  $KЧ = 3$  (в нижней части диаграммы) и порах с  $KЧ = 6$  (в верхней части диаграммы). Соединительные линии имеют отношение к системам, в которых химический потенциал жидкости вблизи двух этих типов пор одинаков. По мере увеличения объемной доли жидкости состояние системы перемещается в область диаграммы, в которой заполнение пор с координационным числом, равным 3, становится энергетически более выгодным, чем заполнение перешейков между частицами. В этой области диаграммы содержание жидкости в перешейках остается постоянным, и увеличение общей объемной доли жидкости расходуется на заполнение пор с  $KЧ = 3$ . При заполнении всех таких пор состояние системы соответствует третьей области диаграммы, в которой увеличение объема жидкости расходуется на заполнение перешейков между частицами, окружающими поры с  $KЧ = 6$ . Наконец, если состояние системы соответствует четвертой области диаграммы, полностью заполняются поры с  $KЧ = 6$ .

Следует отметить, что при расширении анализа, например за счет включения в рассмотрение влияния усадки, результаты показывают такую же последовательность процессов перераспределения жидкости, как для рассмотренной выше упрощенной модели.

Анализ показывает, что поры в рассмотренной модели заполняются последовательно. Интерполяция полученных результатов на более сложное распределение пор по размерам показывает такое же последовательное их заполнение. Поры с наименьшим координационным числом будут заполняться первыми, поскольку они имеют высокое значение отношения площади их поверхности к объему, то есть заполняя такие поры жидкость устраняет большую площадь поверхности раздела твердое тело-газ. Если система содержит достаточное количество жидкости, то далее начнут заполняться поры с более высоким координационным числом. Однако процесс заполнения пор жидкостью может приводить к проблемам, связанным с перколяцией. В этом случае жидкость может не иметь доступа ни к одной маленькой поре, поэтому некоторые из них остаются пустыми, тогда как поры большего размера начинают заполняться.

Проблемы, связанные с однородностью исходной порошковой заготовки, описанные ранее в разделе, посвященном теории твердофазного спекания, также встречаются и при жидкофазном спекании. Предпочтительным является использование заготовки с однородной упаковкой частиц порошка, то есть с узким распределением пор по размерам, в которой основной компонент и добавка перемешаны однородно. Это позволяет обеспечить равномерное распределение жидкой фазы при спекании. Неоднородная упаковка частиц порошка приводит к последовательному заполнению пор, таким образом крупные поры заполняются позже. Это приводит к появлению областей, обогащенных жидкой фазой. Неоднородное перемешивание основного компонента и легкоплавкой добавки приводит к неоднородному распределению жидкости и исчезновению движущей силы перераспределения жидкости. Кроме того, использование в качестве легкоплавкой добавки крупных частиц (как показано на рисунке 10.19) приводит при их плавлении к появлению больших пустот за счет перераспределения жидкой фазы в поры меньшего размера. Оптимальное решение для обеспечения равномерного распределения связки – использование порошков, покрытых легкоплавкой добавкой. Способами для нанесения таких покрытий на частицы порошка основного компонента являются осаждение из газовой фазы в псевдооживленном слое и осаждение из растворов (см. Главу 2).

### 10.6.1.2. Перегруппировка частиц

Перегруппировка начальной сетки частиц твёрдой фазы происходит достаточно быстро после появления жидкой фазы – всего за несколько минут. Перегруппировка приводит к начальному уплотнению за счет смачивания частиц жидкой фазой, а также определяет начальную микроструктуру спекаемого материала, что влияет на его дальнейшее уплотнение и эволюцию микроструктуры. Несмотря на то, что процесс перегруппировки частиц был исследован теоретически и экспериментально [24, 43-46], его анализ для систем, имеющих случайную упаковку частиц продолжает оставаться весьма сложной задачей, а понимание процесса в реальных системах затруднено. В работе [47] к анализу процесса перегруппировки частиц были применены вычислительные методы, но значимость полученных прогнозов требует дальнейшего уточнения.

Кингери [43] использовал эмпирический подход, в котором силы поверхностного натяжения, приводящие к уплотнению, уравниваются вязкими силами, сопротивляющимися перегруппировке, и вывел простую кинетическую зависимость усадки от времени:

$$\frac{\Delta L}{L_0} \sim t^{1+y}, \quad (10.24)$$

где  $\Delta L$  – изменение высоты образца,  $L_0$  – начальная высота, а  $y$  – положительное число меньше единицы.

Само по себе уравнение (10.24) не казалось необоснованным, однако его экспериментальная проверка была неубедительной.

Хуппманн и Риггер [19, 45] проанализировали капиллярные силы, действующие между частицами, разделенными жидким мостиком (см. рисунок 10.12), и сравнили результаты расчетов с экспериментальными данными для сферических частиц вольфрама, покрытых медью, в которых медь плавилась с образованием жидкой фазы, однородно распределенной между частицами вольфрама. Для случая плотноупакованного планарного расположения сфер было получено хорошее согласие расчетов с экспериментальными данными. Однако для случаев с произвольной упаковкой сферических частиц вольфрама наблюдалось локальное уплотнение, приводящее к образованию больших пор (рисунок 10.23), причем уплотнение было меньше спрогнозированного.

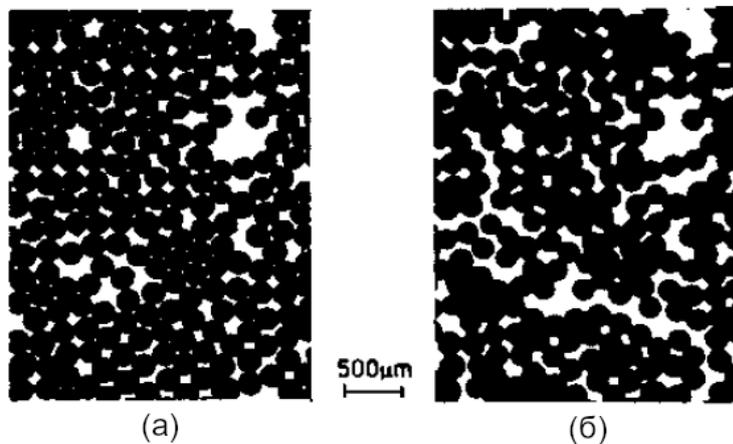


Рисунок 10.23. Планарное расположение сферических частиц вольфрама, покрытых медью: до (а) и после (б) жидкофазного спекания [24]

Для системы поликристаллических частиц процесс перегруппировки может состоять из двух стадий, называемых первичной перегруппировкой и вторичной перегруппировкой. *Первичная перегруппировка* описывает быструю перегруппировку поликристаллических частиц вскоре после образования жидкости под действием сил поверхностного натяжения со стороны жидкого мостика. Как было показано ранее, при  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$  жидкость может проникать в границы между зернами (частицами порошка), приводя к их разделению. *Вторичная перегруппировка* описывает перегруппировку этих разделенных частиц. Поскольку данный процесс зависит от скорости растворения границ зерен, вторичная перегруппировка происходит медленнее, чем первичная. Схематическое изображение описанных типов перегруппировок приведено на рисунке 10.24.

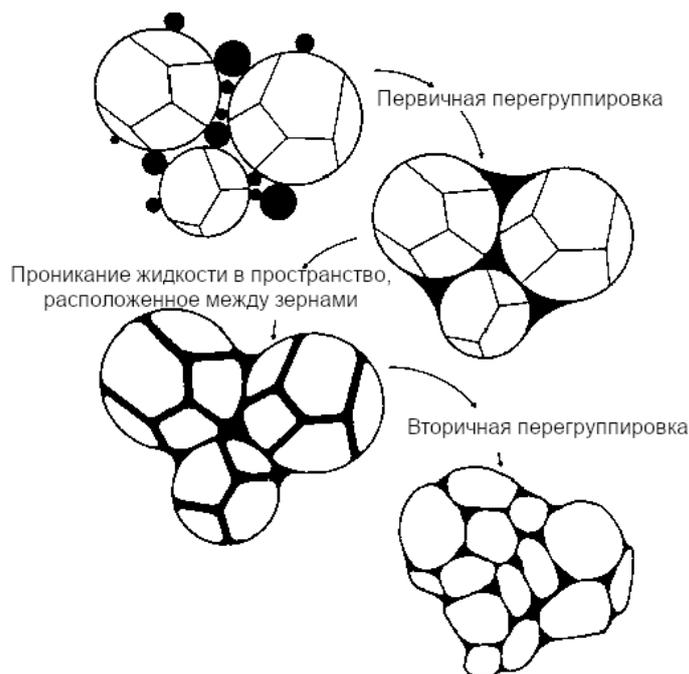


Рисунок 10.24. Схематическое изображение разделения и перегруппировки поликристаллических частиц при жидкофазном спекании [15]

При достаточном количестве жидкости изделие высокой плотности возможно получить за счет обеспечения только одной перегруппировки частиц твердой фазы. Необходимое для этого количество жидкости зависит от степени перегруппировки твердых частиц. В качестве примера рассмотрим порошковую заготовку с относительной плотностью 60% (пористость 40%), состоящую из основного компонента и легкоплавкой добавки. Предположим, что после образования жидкости твердые частицы перегруппировываются в упаковку с плотностью, равной 64%. В этом случае для получения максимальной плотности изделия достаточно 36% жидкой фазы. При объеме жидкости <36% получение высокой плотности потребует организации дополнительных высокотемпературных процессов, таких как растворение-осаждение и др. Зависимость величины усадки порошковой заготовки от объемной доли жидкой фазы представлена на рисунке 10.25. Как видно из рисунка 10.25, перегруппировка частиц в более плотную упаковку возможна и при малом содержании жидкости, однако на практике перегруппировка частиц затруднена при содержании жидкой фазы менее 2–3 об.%, особенно если частицы имеют неправильную форму.

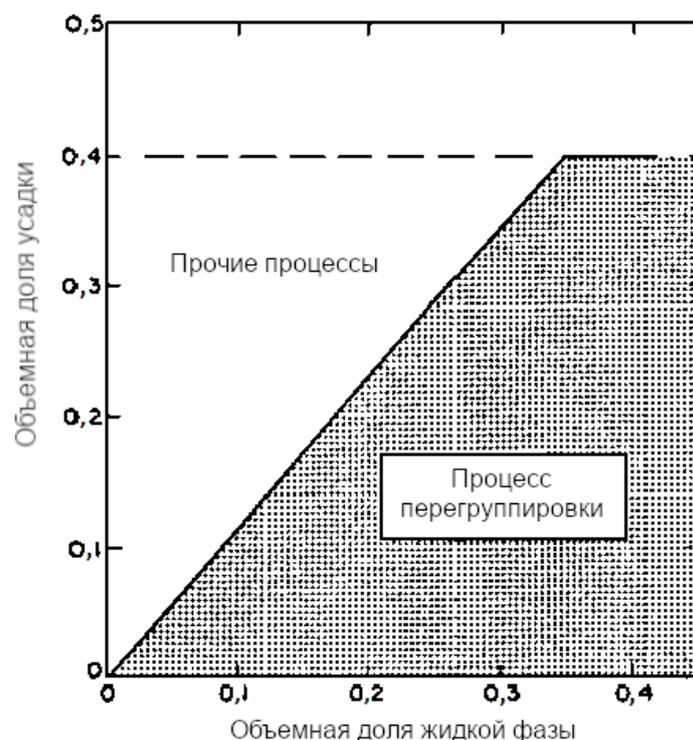


Рисунок 10.25. Зависимость объемной доли усадки, вызванной перегруппировкой частиц твердой фазы, от объемной доли жидкости [43]

## 10.6.2. Стадия 2: Растворение-Осаждение

На второй стадии жидкофазного спекания вклад перегруппировки в общую усадку значительно уменьшается, и доминирующим становится механизм *растворения-осаждения*. В результате действия механизма растворения-осаждения развиваются процессы уплотнения порошковой заготовки и укрупнения частиц твердой фазы. Эти процессы протекают одновременно, и, в случае малого содержания жидкости, могут сопровождаться процессом *аккомодации формы зерен*. К укрупнению зерен и аккомодации их формы также приводит *коалесценция* (объединение) мелких зерен с контактирующими с ними крупными зернами. Существует две модели, описывающие уплотнение на данной стадии. В этой книге модели обозначены как: (1) модель уплотнения путем уплощения контактных поверхностей<sup>88</sup> (2) модель уплотнения, сопровождаемого Оствальдовским созреванием.

### 10.6.2.1. Уплотнение путем уплощения контактных поверхностей

Уплотнение за счет уплощения контактных поверхностей подробно описано Кингери в работе [43]. В результате действия на частицы сжимающей капиллярной силы, вызванной смачивающей жидкостью, растворимость частиц в области контакта оказывается выше, чем на других поверхностях. Эта разница в растворимости (или химическом потенциале) приводит к массопереносу из области контакта частиц, тем самым приводя к сближению их центров под действием сил поверхностного натяжения и формированию плоской зоны контакта (рисунок 10.26). По мере увеличения радиуса зоны контакта напряжение вдоль границы раздела уменьшается и сближение центров частиц замедляется. Скорость массопереноса в данном случае контролируется самым медленным из двух механизмов: (1) диффузией через жидкость или (2) реакцией на границе раздела

<sup>88</sup> иностранной литературе используется выражение *densification by contact flattening* (прим.ред.)

фаз (контролирующей процесс растворения в жидкости твердых частиц или процесс осаждения на их поверхности).

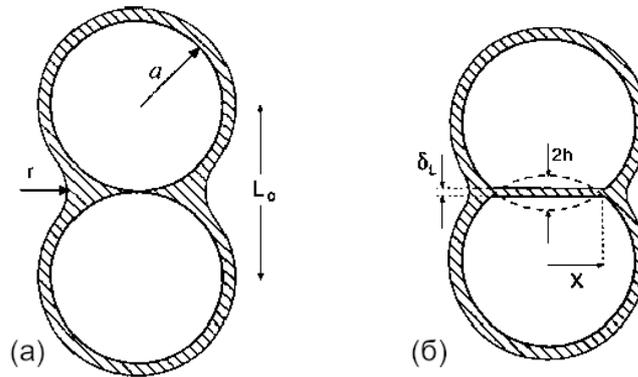


Рисунок 10.26. Схематическое изображение процесса уплотнения, вызванного уплощением контактных поверхностей

Кингери предположил модель, состоящую из двух сферических частиц одинакового радиуса  $a$ , геометрические параметры которых аналогичны параметрам, показанным на рисунке 8.10. Если каждая сфера растворяется вдоль линии, соединяющей центры частиц на глубину  $h$ , и образует круглую контактную площадку радиуса  $X$ , тогда:

$$h \approx \frac{X^2}{2a}. \quad (10.25)$$

Объем материала, удаленного из каждой сферы, определяется выражением  $V \approx \pi X^2 h/2$ . Используя уравнение (10.25), получим:

$$V \approx \pi a h^2. \quad (10.26)$$

### Массоперенос контролируется диффузией через жидкость

Для описания диффузионного потока Кингери использовал уравнение, подобное уравнению, использованному Коблом при описании промежуточной стадии твердофазного спекания (см. Главу 8). В этом случае поток атомов от границы твердой частицы, проходящийся на единицу толщины жидкого слоя, определяется выражением:

$$J = 4\pi D_L \Delta C, \quad (10.27)$$

где  $D_L$  – коэффициент диффузии атома растворенного вещества в жидкости, а  $\Delta C$  – разность концентраций растворенного вещества в области контакта частиц  $C$  и на плоской поверхности в отсутствии напряжений  $C_0$ .

Если толщина жидкого мостика между частицами твердой фазы равна  $\delta_L$ , то скорость удаления твердого вещества из области контакта равна:

$$\frac{dV}{dt} = \delta_L J = 4\pi D_L \delta_L \Delta C. \quad (10.28)$$

Как было показано в Главе 7, в случае если величина  $\Delta C$  мала, то для ее оценки можно использовать следующее выражение:

$$\frac{\Delta C}{C_0} = \frac{p\Omega}{kT}, \quad (10.29)$$

где  $p$  – локальное напряжение, действующее на атом,  $\Omega$  – атомный объем,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.

Капиллярное давление  $\Delta p$ , вызванное сферической порой в жидкости, определяется выражением (10.1). Как было описано ранее, это капиллярное давление эквивалентно такому внешнему гидростатическому давлению, которое должно быть приложено к системе частиц при твердофазном спекании, чтобы действующая на частицы сила была равна силе, создаваемой жидким мостиком, участвующем в жидкофазном спекании. В области контакта частиц локальное давление увеличивается, поскольку площадь контакта меньше площади внешней поверхности. Предполагая, что силы, действующие на частицы, уравновешены (как было показано ранее для коэффициента интенсивности напряжений при твердофазном спекании), локальное давление  $p$  в зоне контакта можно представить выражением:

$$pX^2 = k_1 \Delta p a^2, \quad (10.30)$$

где  $k_1$  – геометрическая постоянная.

Подставляя в (10.30) значения  $\Delta p$  и  $X$  из уравнений (10.1) и (10.25), получаем:

$$p = k_1 \frac{\gamma_{lv} a}{rh}. \quad (10.31)$$

Предполагая, что радиус поры пропорционален радиусу сферы, то есть  $r \approx k_2 a$ , где  $k_2$  – константа, остающаяся постоянной во время спекания, уравнение (10.31) может быть представлено в виде:

$$p = \frac{k_1 \gamma_{lv}}{k_2 h}. \quad (10.32)$$

Подставляя в (10.28) значения для  $\Delta C$  и  $p$  из уравнений (10.29) и (10.32) получаем:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{4\pi k_1 D_L \delta_L C_0 \Omega \gamma_{lv}}{k_2 h k T}. \quad (10.33)$$

Исходя из выражения (10.26), величина  $dV/dt$  может быть заменена на  $2\pi a h \cdot dh/dt$ . Следовательно, уравнение (10.33) может быть записано в виде:

$$h^2 dh = \frac{2k_1 D_L \delta_L C_0 \Omega \gamma_{lv}}{k_2 a k T} dt. \quad (10.34)$$

Интегрируя выражение (10.34) и применяя граничное условие ( $h = 0$  при  $t = 0$ ), получим:

$$h = \left( \frac{6k_1 D_L \delta_L C_0 \Omega \gamma_{lv}}{k_2 a k T} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}}. \quad (10.35)$$

Поскольку  $h/a = -\Delta L/L_0 = -(1/3)\Delta V/V_0$  (для малых значений  $\Delta L/L_0$ ), выражение (10.35) может быть представлено в виде:

$$-\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left( \frac{6k_1 D_L \delta_L C_0 \Omega \gamma_{lv}}{k_2 a^4 kT} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}}, \quad (10.36)$$

где  $\Delta L/L_0$  и  $\Delta V/V_0$  – линейная и объемная усадка порошкового компакта.

Таким образом, в случае, когда массоперенос контролируется диффузией через жидкую фазу, усадка будет пропорциональна  $\sim t^{1/3}$  и примерно обратно пропорциональна начальному размеру частиц ( $\sim 1/a^{4/3}$ ). Можно также отметить, что усадка будет увеличиваться с увеличением толщины слоя жидкой фазы, расположенной вдоль границ зерен.

### Массоперенос контролируется реакцией на границе раздела фаз

В случае, когда механизмом контролирующим массоперенос, является реакция на границе раздела фаз, приводящая к растворению твердого вещества в жидкости и дальнейшему его осаждению на других участках твердой фазы, предполагается, что объемная скорость массопереноса прямо пропорциональна площади контакта, умноженной на константу скорости реакции на границе раздела фаз и умноженную на повышение активности твердого тела в зоне контакта за счет приложенного капиллярного давления, то есть:

$$\frac{dV}{dt} = k_3 \pi X^2 (a - a_0) = 2\pi k_3 h a (C - C_0), \quad (10.37)$$

где  $k_3$  – константа скорости реакции, а активности  $a$  и  $a_0$  могут быть приняты равными концентрациям.

Выполняя операции, аналогичные приведённым выше для случая, когда массоперенос контролируется диффузией через жидкость, найдем усадку:

$$-\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left( \frac{2k_1 k_3 C_0 \Omega \gamma_{lv}}{k_2 a^2 kT} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}. \quad (10.38)$$

В этом случае усадка будет пропорциональна квадратному корню от времени и обратно пропорциональна начальному радиусу частиц.

#### 10.6.2.2. Уплотнение, сопровождаемое Оствальдовским созревaniem

Второй механизм уплотнения основан на наблюдениях, выполненных Юном и Хуппманом [48] при жидкофазном спекании смесей порошков W(Ni). В идеализированной модели (рисунок 10.27) растворение мелких зерен и осаждение на крупных зернах вдали от точек контакта приводит к сближению центров крупных зерен (т.е. к усадке). Таким образом, уплотнение сопровождается Оствальдовским созреванием. Уплотнение за счет растворения мелких зерен и последующего осаждения на крупных зернах зависит от распределения частиц по размерам и ряда других факторов. Теоретический анализ скорости усадки в таких условиях затруднен, однако оценка, основанная на контролируемом диффузией Оствальдовском созревании [19, 50], приводит к получению выражения, аналогичного предсказанному моделью уплотнения путем уплощения контактных поверхностей:

$$-\frac{\Delta L}{L_0} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V_0} = \left( \frac{48 D_L C_0 \Omega \gamma_{lv}}{a^3 k T} \right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{1}{3}}. \quad (10.39)$$

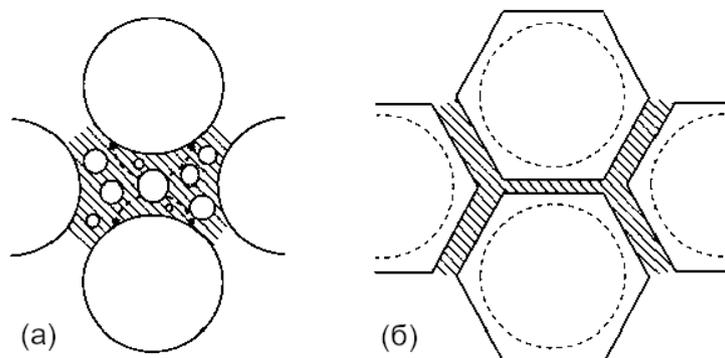


Рисунок 10.27. Схематичное изображение уплотнения, сопровождаемого Оствальдовским созреванием. При малой объемной доле жидкости также может возникать аккомодация формы зерен

### 10.6.2.3. Сравнение с экспериментальными данными

Графики экспериментальной зависимости усадки от времени часто демонстрируют соответствие теоретической зависимости усадки, пропорциональной времени в степени  $1/3$ . Это считается признаком протекания механизма растворения-осаждения, *контролируемого диффузией* [19, 52]. В некоторых исследованиях соответствие экспериментальных данных по усадке теоретической зависимости кажется довольно спорным. Момент времени, в который предположительно начинает развиваться процесс растворения-осаждения, оказывает существенное влияние на показатель степени временной зависимости. Этот момент трудно определить из-за перекрытия стадии растворения-осаждения с предыдущей стадией – стадией перегруппировки частиц. На практике, вместо сопоставления с линией, имеющей фиксированный угол наклона, экспериментальные данные можно сопоставить с кривой, имеющей плавно изменяющийся угол.

Принимая во внимание изначально высокие значения капиллярных сил, действующих на маленькие частицы, модель уплотнения путем уплощения контактных поверхностей Кингери оказывается вполне разумной. Эта модель также может учитывать явление аккомодации формы зерен. С другой стороны, результаты исследований жидкофазного спекания реальных порошковых систем, в которых обычно имеется некоторое распределение частиц по размерам, показывают, что уплотнение коррелирует с началом укрупнения на стадии растворения-осаждения и растворения мелких зерен. Наблюдаемое при этом увеличение среднего размера зерна нельзя объяснить моделью Кингери. Уплотнение, сопровождающееся укрупнением зерен, четко наблюдается в экспериментах Юна и Хупманна [48], изучавших спекание смеси порошков, состоящей из крупных монокристаллических частиц вольфрама (диаметром 200–250 мкм), мелких частиц вольфрама (диаметром 10 мкм) и мелкодисперсных частиц никеля, плавящегося с образованием жидкой фазы. Когда вольфрам растворяется в расплавленном никеле, а затем осаждается на поверхности частиц вольфрама, осажденный материал представляет собой не чистый вольфрам, а твердый раствор, содержащий небольшое количество никеля (0,15 мас.%). Травление в реактиве Мураками<sup>89</sup> позволяет отличить чистый вольфрам от

<sup>89</sup> Реактив Мураками: 2 г  $K_3Fe(CN)_6$ , 25 г KOH, 70 мл  $H_2O$  (прим. ред.)

осажденного вольфрама. На рисунке 10.28 приведена микроструктура образцов 48 мас.% W (крупные частицы) + 48 мас.% W (мелкие частицы) + 4 мас.% Ni, после спекания при температуре 1670 °С в течение 3, 20, 120 и 360 минут. Результаты электронно-микроскопических исследований показывают, что мелкие частицы вольфрама растворяются и осаждаются на крупных частицах вольфрама. Эти наблюдения, в сочетании с измеренным уменьшением пористости системы со временем, однозначно демонстрируют, что Оствальдовское созревание сопровождается усадкой.

Данные, приведенные на рисунке 10.28, также показывают, что осаждение вольфрама из раствора происходит не равномерно по всей поверхности крупных частиц. Осаждение преимущественно наблюдается там, где отсутствуют соседние крупные зерна. При увеличении крупных частиц вольфрама в размерах, их грани начинают становиться более плоскими, и частицы принимают форму многогранника, то есть уплотнение и укрупнение этой порошковой композиции сопровождается аккомодацией формы зерен. Наблюдаемая аккомодация формы зерен указывает на то, что механизм сближения центров спекающихся частиц за счет уплощения контактных поверхностей (по Кингери) активен, однако это не дает информации о механизме, вызывающем усадку.

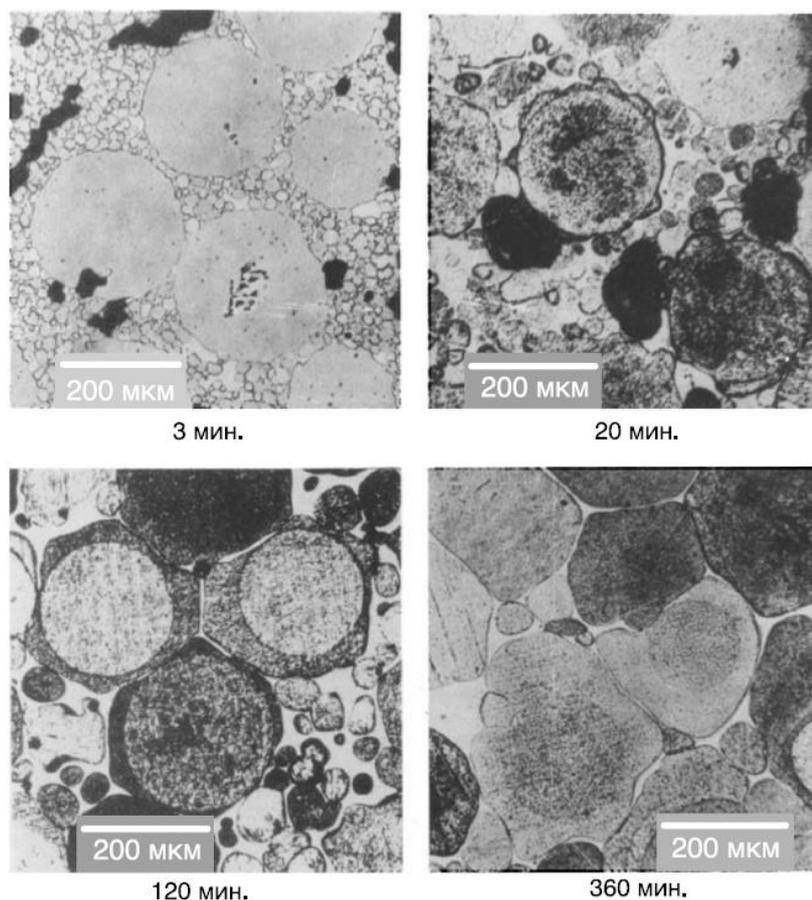


Рисунок 10.28. Микроструктура образцов 48 мас.% W (крупные частицы) + 48 мас.% W (мелкие частицы) + 4 мас.% Ni после спекания при 1670 °С при различных временах выдержки [48]

#### 10.6.2.4. Аккомодация формы зерен

Аккомодация формы зерен отчетливо наблюдается на микрофотографиях, приведенных рисунке 10.28 для системы W(Ni), содержащей 4 мас.% Ni. Следует отметить, что микроструктура многих материалов, полученных жидкофазным спеканием,

также имеет округлые (сфероидальные) зерна. В качестве примера на рисунке 10.29 приведено изображение микроструктуры той же системы W(Ni), но с большим количеством жидкой фазы (14 мас.% Ni).

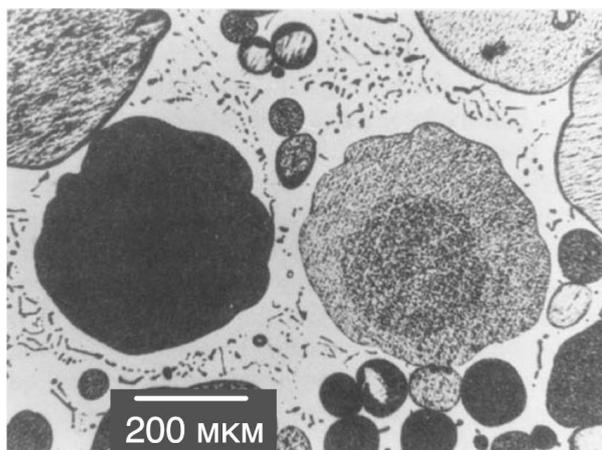


Рисунок 10.29. Микроструктура образцов 43 мас.% W (крупные частицы) + 43 мас.% W (мелкие частицы) + 14 мас.% Ni после спекания при 1670 °C / 60 минут [48]

Из рисунков 10.28 и 10.29 видно, что объемная доля жидкости является ключевым фактором, определяющим процесс аккомодации формы зерен. Аккомодация формы зерен обычно происходит при относительно малом содержании жидкой фазы. В этом случае жидкости недостаточно для полного заполнения пустот между зернами, пока зерна принимают округлую или сфероидальную форму. Аккомодация создает многогранную форму зерен с плоскими контактными поверхностями, что приводит к более эффективной упаковке частиц. В случае, если жидкость вытесняется аккомодацией из областей, расположенных между зернами, она перераспределяется в оставшиеся незаполненными пустоты.

Аккомодация формы зерен будет происходить только в том случае, если это будет способствовать снижению общей энергии системы. Зерно многогранной формы имеет большую площадь поверхности по сравнению со сферой того же объема. Снижение поверхностной энергии системы, связанное со смачиванием частиц и заполнением пор жидкостью, должно быть больше увеличения поверхностной энергии, вызванного развитием многогранной формы зерен. В этом случае будет наблюдаться аккомодация формы зерен.

При высоком содержании жидкой фазы капиллярное давление мало, поэтому движущая сила для уплощения контактных поверхностей и аккомодации формы зерен значительно снижена. В структуре спекаемого материала сохраняется сфероидальная форма зерен.

#### 10.6.2.5. Коалесценция

Как было показано ранее, зерна, контактирующие со смачивающей их жидкостью, могут расти за счет коалесценции [53]. На рисунке 10.30 представлен один из механизмов коалесценции, включающий в себя следующие этапы: образование контакта между зернами, рост перешейка между ними и миграцию границы зерна. Коалесценция может происходить по нескольким механизмам, таким как миграция границ зерен, миграция жидкой пленки, растворение-осаждение через жидкость (рисунок 10.31).

В случае, когда двугранный угол мал, жидкость частично проникает между зернами, и движение такой границы будет сопряжено с увеличением ее поверхностной энергии.

Таким образом, коалесценция за счет миграции границы будет затруднена, и доминирующим механизмом коалесценции окажется механизм растворения-осаждения. Коалесценция за счет миграции границы зерен может стать энергетически выгодной в том случае, когда двугранный угол велик и проникновение жидкости между зернами существенно затруднено. Процесс коалесценции за счет миграции границ зерен усиливается с увеличением разницы в размерах частиц, поэтому он может развиваться на ранних стадиях спекания. Несмотря на то, что результаты исследований такого процесса коалесценции приведены для некоторых металлических систем [54], вероятность его реализации на практике крайне мала.



Рисунок 10.30. Схематическое изображение коалесценции мелких и крупных зерен

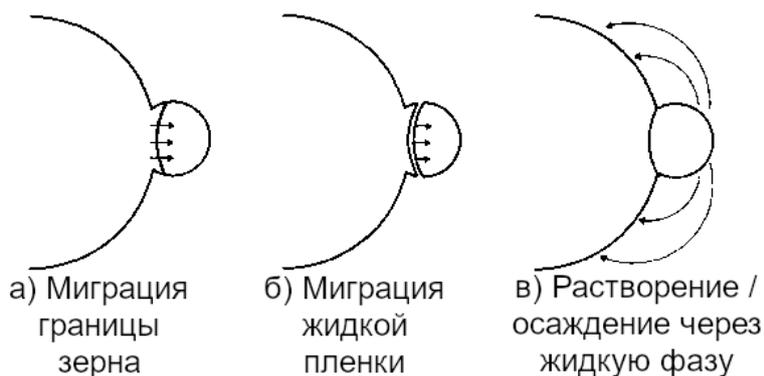


Рисунок 10.31. Три возможных механизма коалесценции зерен: (а) миграция границ зерен, (б) миграция жидкой пленки, (с) растворение-осаждение

В системах, в которых контакты между зернами отсутствуют, их коалесценция может быть вызвана миграцией жидкой пленки, разделяющей зерна. Такой механизм коалесценции встречается в некоторых металлических системах и обычно называется направленным ростом зерен. Процесс коалесценции связан не с уменьшением энергии поверхности раздела фаз, а с уменьшением химической энергии (энергии Гиббса). В работе Юна и Хуппманна [55] было показано, что при спекании монокристаллических сфер вольфрама в присутствии жидкого никеля, одна сфера вольфрама растет за счет соседней (рисунок 10.32а). Рентгеноспектральный анализ показывает, что уменьшающееся зерно состоит из чистого вольфрама, тогда как осажденный материал на растущем зерне представляет собой твердый раствор вольфрама, содержащий 0,15 мас.% никеля (рисунок 10.32б). Эта разница в составе чистого вольфрама и твердого раствора обеспечивает значительное снижение химической энергии, что более чем компенсирует увеличение энергии поверхности раздела фаз при увеличении площади их контакта за счет миграции жидкой пленки.

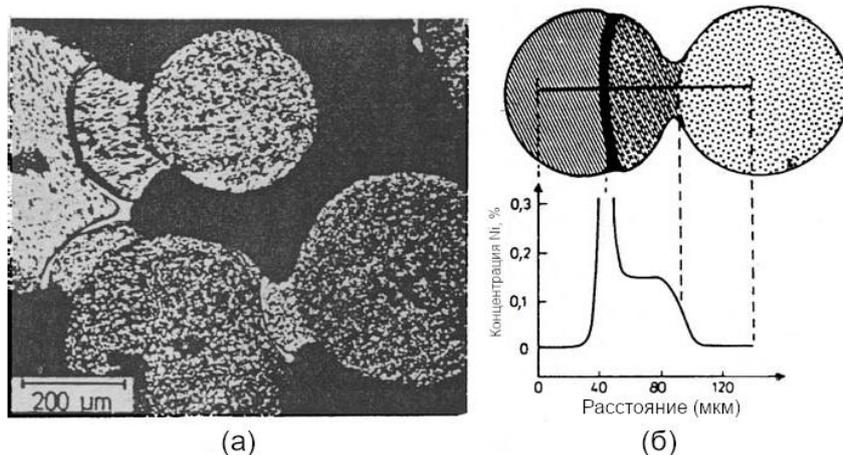


Рисунок 10.32. Направленный рост зерна во время жидкофазного спекания монокристаллических сфер W с никелем при 1640 °С: (а) микроструктура, (б) рентгеноспектральный анализ [55]

### 10.6.3. Стадия 3: Оствальдовское созревание

На третьей стадии жидкофазного спекания процесс уплотнения существенно замедляется, и начинает доминировать процесс укрупнения микроструктуры. При условии  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl} > 2$ , зерна будут полностью разделены жидким слоем, толщина которого, как было показано ранее, может асимптотически уменьшаться. В случае, когда значение двугранного угла отличается от нуля, расположенные по соседству частицы твердой фазы образуют контакты (спекаются между собой), что приводит к формированию жесткого каркаса. Такой каркас препятствует дальнейшему удалению изолированных пор, присутствующих в жидкой фазе. С увеличением числа образованных контактов усиливается влияние процессов твердофазного спекания и укрупнения зерен. Однако поскольку скорость массопереноса через жидкую фазу выше, чем в твердом теле, механизм растворения-осаждения все еще может являться доминирующим.

#### 10.6.3.1. Уплотнение за счет заполнения пор

Когда объем жидкой фазы достаточно мал, процессы растворения-осаждения и аккомодации формы зерен приводят к медленному, непрерывному заполнению изолированных пор. В некоторых случаях, продолжающееся уплотнение жесткого каркаса частиц твердой фазы может приводить к частичному вытеснению жидкой фазы. Кэнг и др. [56] при рассмотрении систем, содержащих большой объем жидкой фазы, показали, что процесс заполнения изолированных пор может иметь прерывистый характер. Процесс заполнения пор, по-видимому, определяется главным образом процессом роста зерен, а не аккомодацией их формы. В экспериментах Кэнг и др. изучали явление аккомодации формы зерен, окружающих большие изолированные поры в системе Mo(Ni). Цикл спекания состоял из выдержки образца в течение 30 мин при температуре 1460 °С с последующим охлаждением. После каждого цикла спекания образцы подвергались травлению для выявления (декорирования) формы растущих зерен. При использовании нескольких циклов спекания такой подход позволил сформировать внутри растущих зерен несколько контуров, полученных при травлении на каждом из циклов. Эти контуры позволили установить направление роста зерен. На рисунке 10.33а приведена микроструктура образца, полученного после трех циклов спекания. Как видно из рисунка 10.33а зерна, окружающие пору, растут в поперечном направлении вдоль поверхности поры (см. например, зерна, обозначенные А и В). Становится очевидным, что пора не заполняется непрерывно за счет осаждения на ее поверхности новых атомов. Пора может

оставаться практически неизменной в течение длительного периода спекания, однако в определенный момент, когда размер зерен, окружающих пору, достигает некоторого критического значения, пора начинает быстро заполняться.

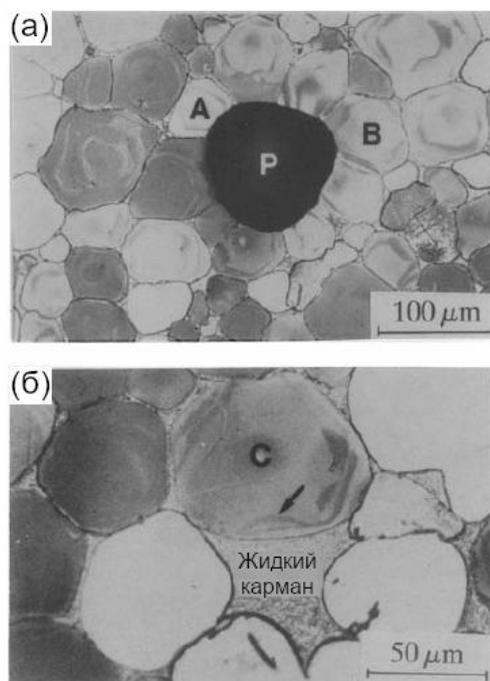


Рисунок 10.33. Микроструктуры системы Мо (4 мас.% Ni): (а) до заполнения поры – рост зерен (таких как А и В) вокруг поры (Р) в образце, полученном после трех циклов спекания (по 30 мин в каждом цикле) при 1460 °С; (б) после заполнения поры – предпочтительный рост зерна (С) в направлении заполненной жидкостью поры (жидкого кармана), приводящий к получению более однородной микроструктуры в образце, полученном после трех циклов спекания (60, 30 и 30 мин) при 1460 °С [56]

Как показано на рисунке 10.34, большая пора остается стабильной из-за преимущественного смачивания перешейков между частицами. По мере роста зерен жидкость достигает благоприятных условий для заполнения поры, что определяется радиусом кривизны мениска поверхности раздела жидкость-газ [19, 58].

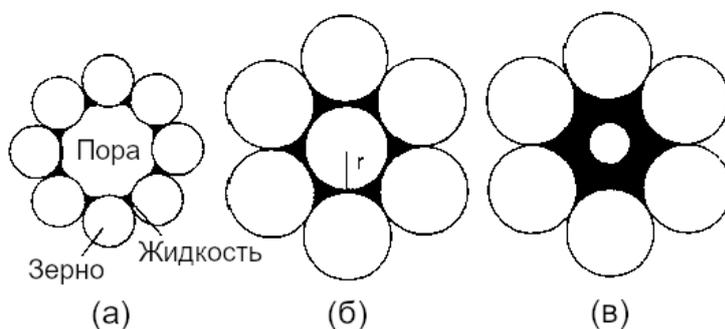


Рисунок 10.34. Схематическое изображение процесса заполнения поры в условиях роста зерен.

Большая пора остается стабильной до тех пор, пока рост зерен не увеличит радиус мениска жидкости до значения, необходимого для заполнения поры под действием капиллярных сил [57]

Радиус кривизны мениска, для геометрической модели, приведенной на рисунке 10.35, определяется следующим выражением:

$$r_m = a \frac{(1 - \cos \alpha)}{\cos \alpha}, \quad (10.40)$$

где  $a$  – радиус зерна (предполагается, что зерно имеет сферическую форму).

Следовательно,  $r_m$  увеличивается с увеличением размера зерна.

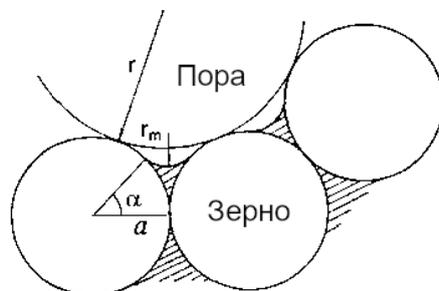


Рисунок 10.35. Схематическое изображение поры, окруженной зернами сферической формы. Заполнение поры будет наблюдаться при условии  $r_m > r$  [57]

Для нулевого контактного угла заполнение поры будет наблюдаться тогда, когда радиус мениска  $r_m$  окажется равным радиусу поры  $r$ , поскольку после этого величина  $r_m$  может только уменьшаться, приводя к уменьшению капиллярного давления. Поскольку объем жидкости, необходимой для заполнения таких пор, невелик, жидкость вытягивается из многочисленных менисков на свободные поверхности образца, радиусы которых изменяются очень незначительно. Если краевой угол смачивания больше нуля, то для заполнения поры радиус мениска  $r_m$  должен превышать радиус поры  $r$ .

После заполнения поры (рисунок 10.33б), границы контуров, полученных при травлении зерна, обозначенного буквой С, показывают, что зерна растут преимущественно в направлении заполненной жидкостью поры (жидкого кармана), что приводит к получению более округлой формы зерна. Рост зерен в направлении жидкого кармана оказывает положительный эффект на однородность получаемой микроструктуры за счет уменьшения размера неоднородности – жидкого кармана.

Газы, попавшие в изолированные поры во время финальной стадии уплотнения, могут препятствовать полному заполнению пор. Как будет показано в Главе 12, спекание в присутствии атмосферы, не растворяющейся в жидкости, приводит к захвату газа порами. В этом случае уплотнение прекращается тогда, когда возрастающее давление газа внутри сжимающейся поры сравнивается с давлением, вызванным капиллярными силами. В результате этого получение изделия высокой плотности затрудняется. Длительное спекание, ведущее к росту пор за счет коалесценции или Оствальдовского созревания, приводит к снижению плотности спеченного материала. Эти проблемы можно решить путем спекания в вакууме или в атмосфере газа, растворимого в жидкой фазе спекаемой системы.

### 10.6.3.2. Укрупнение микроструктуры (рост зерен)

Описание процесса укрупнения микроструктуры механизмом Оствальдовского созревания было предложено еще в 1930-х годах для объяснения значительного роста зерна, наблюдаемого при жидкофазном спекании тяжелых металлов. После теоретического анализа этого процесса, проведенного Лифшицем, Слёзовым и Вагнером, известного как *теория ЛСВ* (см. Главу 9), было выполнено несколько исследований для сопоставления экспериментальных данных с теорией. Согласно теории ЛСВ, с учетом изменяющейся объемной доли осаждаемого материала, рост среднего размера зерна  $G$  со временем  $t$  определяется следующим выражением:

$$G^m = G_0^m + Kt, \quad (10.41)$$

где  $G_0$  – начальный размер зерна,  $K$  – константа скорости роста – параметр, зависящий от температуры, а показатель степени  $m$  зависит от механизма, контролирующего процесс растворения-осаждения:  $m = 3$ , когда процесс контролируется диффузией,  $m = 2$ , когда процесс контролируется реакцией на границе раздела фаз.

Для многих керамических и металлических систем значение показателя степени  $m$  близко к 3, что указывает на то, что укрупнение происходит за счет диффузии через жидкую фазу. Примером могут служить результаты работы Буиста [2], исследовавшего рост зерен периклаза (MgO), извести (CaO) и корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в присутствии 10–15 об.% жидкой фазы различного состава. Характерные изображения микроструктуры спеченных образцов приведены на рисунке 10.36. Во всех случаях показатель роста зерен был близок к  $m = 3$ .

На рисунке 10.37 приведены данные по росту зерен периклаза в присутствии жидких фаз различного состава, описанных в таблице 10.4. Несмотря на различие составов жидкой фазы, результаты хорошо согласуются с зависимостью (10.41).

Растворимость твердого вещества в жидкости и диффузия растворенных атомов в жидкости увеличиваются с повышением температуры в соответствии с соотношением Аррениуса, поэтому с повышением температуры скорость укрупнения зерен увеличивается (см. рисунок 10.37). Увеличение двугранного угла приводит к снижению площади контакта между твердой и жидкой фазами и увеличению площади границ зерен. Поскольку скорость диффузии в жидкости выше, чем в твердом теле, уменьшение площади контакта между твердой и жидкой фазами приводит к снижению скорости массопереноса по механизму растворения-осаждения, что приводит к снижению скорости роста зерен. Данные, приведенные на рис 10.38, показывают, что константа скорости роста зерен ( $K$ ) для образцов MgO (таблица 10.4) уменьшается с увеличением двугранного угла.

Сравнение микроструктур образцов состава №2 и №3 (таблица 10.4) показывает, что при почти идентичных условиях керамика состава №3, имеющая меньший двугранный угол, показывает больший размер зерна и меньшее число контактов между частицами (рисунок 10.36B), чем керамика состава №2 с более высоким значением двугранного угла (рисунок 10.36C).

Таблица 10.4

**Параметры спекания MgO в присутствии жидких фаз различного состава при температурах 1550 °С и 1725 °С [2]**

№	Состав композиции	Величина двугранного угла, °		Количество жидкости, об.%	
		1550 °С	1725 °С	1550 °С	1725 °С
1	85 вес.% MgO (15 вес.% CaMgSiO <sub>4</sub> )	25	25	15	15
2	80 вес.% MgO (15 вес.% CaMgSiO <sub>4</sub> – 5 вес.% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	40	30	16	15
3	80 вес.% MgO (15 вес.% CaMgSiO <sub>4</sub> – 5 вес.% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	20	20	16	16
4	85 вес.% MgO (15 вес.% CaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	15	15	11	12

Следует отметить, что уменьшение объемной доли жидкости приводит к повышению скорости роста зерен [59], за счет увеличения вклада диффузии через жидкую фазу. С уменьшением объема жидкости диффузионный путь сокращается, массоперенос происходит быстрее, что приводит к увеличению скорости роста зерен. Зависимость скорости роста зерен от объемной доли жидкости описывают несколько теорий [15]. Все они приводят к той же зависимости размера зерна от времени, что и выражение (10.41), но с измененной константой скорости роста ( $K$ ), учитывающей сокращение диффузионного пути при уменьшении объемной доли жидкости. Наиболее удачная теория дает следующее выражение для константы скорости роста [60]:

$$K = K_I + \frac{K_L}{V_L^{2/3}}, \quad (10.42)$$

где  $K_I + K_L$  представляет собой константу скорости роста зерен при бесконечном разбавлении,  $K_L$  представляет собой параметр, зависящий от микроструктуры, а  $V_L$  – объемная доля жидкости.

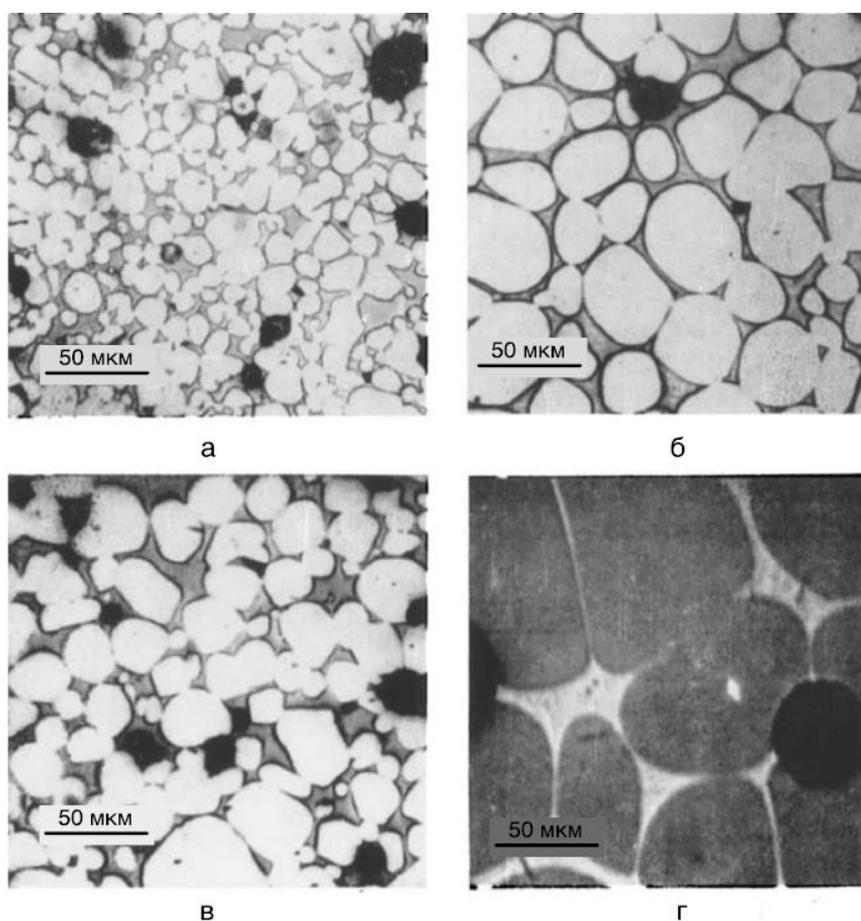


Рисунок 10.36. Микроструктура систем, приведенных в таблице 10.4: (а) композиция №3 после спекания 0,5 ч /1550 °С, демонстрирующая округлые зерна в силикатной матрице; (б) композиция №3 после спекания 8 ч /1550 °С; (в) композиция №2 после спекания 8 ч /1550 °С; (г) композиция 85 вес.% CaO (15 вес.% Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) после спекания 8 ч /1550 °С, демонстрирующая округлые зерна в ферритной матрице. Черные области представляют собой поры [2]

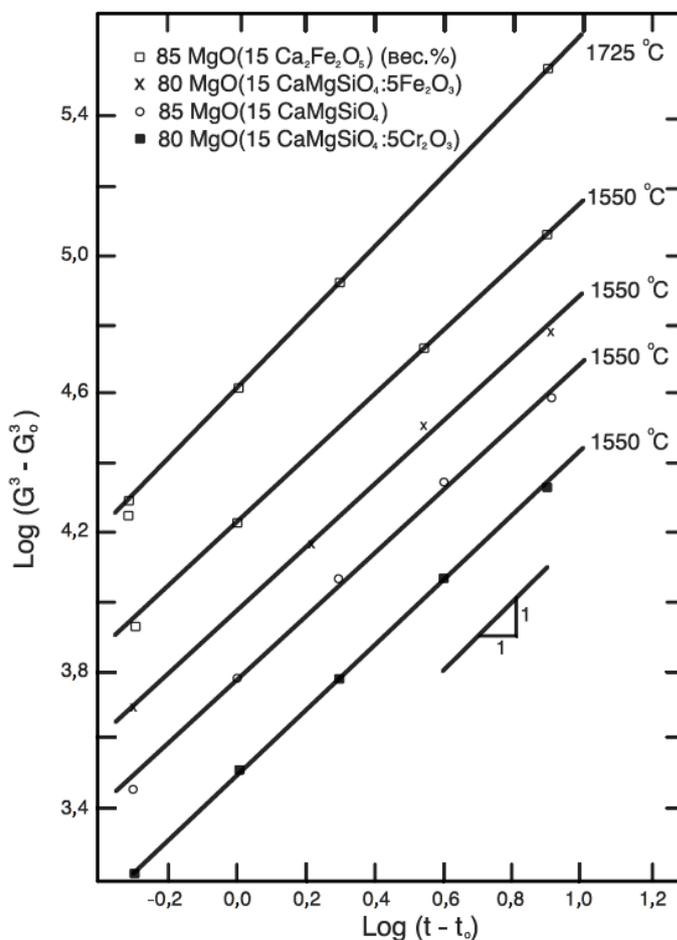


Рисунок 10.37. Логарифмическая зависимость  $(G^3 - G_0^3)$  от  $(t - t_0)$  для MgO в присутствии жидких фаз различного состава. Значения  $G$  и  $G_0$  приведены в мкм, значения  $t$  и  $t_0$  – в часах [2]

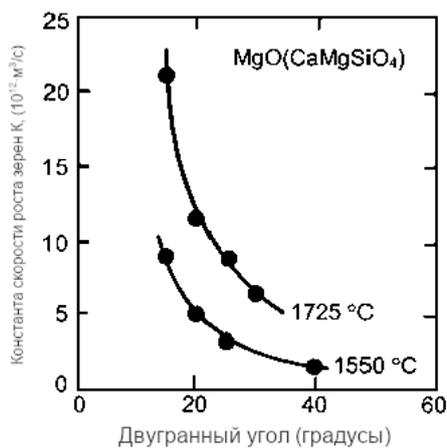


Рисунок 10.38. Зависимость константы скорости роста зерна в условиях жидкофазного спекания от величины двугранного угла [2]

## 10.7. ГОРЯЧЕЕ ПРЕССОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Уплотнение в присутствии жидкой фазы также может быть реализовано в условиях горячего прессования. Химический потенциал атомов, находящихся под поверхностями контактов твердых частиц, увеличивается при приложении дополнительного напряжения. Это приводит к ускорению массопереноса из областей контакта в поры и увеличению

скорости уплотнения. В работе Боуэна и др. [61] исследовалось горячее прессование порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , содержащего  $\text{MgO}$  в качестве добавки, образующей жидкость. При реакции  $\text{MgO}$  с  $\text{SiO}_2$ , расположенным на поверхности частиц  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , при температуре  $1550^\circ\text{C}$  происходит образование эвтектической жидкости. Наблюдаемая в работе кинетика уплотнения согласуется с механизмом растворения-осаждения, контролируемым скоростью диффузии через жидкость. Уплотнение в этом случае можно представить в виде зависимости, аналогичной уравнению Кобла для твердофазного спекания, контролируемого диффузией по границам зерен, (см. Главу 8) при условии, что (1) толщина границы зерен  $\delta_{gb}$  заменяется толщиной слоя жидкости  $\delta_L$ , (2) коэффициент диффузии по границам зерен  $D_{gb}$  заменяется коэффициентом диффузии растворенного вещества в жидкости  $D_L$ , и (3) энергия границы раздела твердое тело-газ  $\gamma_{sv}$  заменяется энергией границы раздела жидкость-газ  $\gamma_{lv}$ .

В случае, если приложенное давление  $p_a$  намного выше капиллярного давления, вызванного присутствием мениска жидкости, скорость уплотнения может быть записана в виде:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{AD_L\delta_L\Omega}{G^3kT} p_a\phi, \quad (10.43)$$

где  $A$  – геометрическая константа (равная 47,5 для промежуточной стадии спекания),  $\Omega$  – атомный объем,  $G$  – размер зерна,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\phi$  – фактор усиления нагрузки.

На рисунке 10.39 приведены данные, демонстрирующие справедливость уравнения (10.43) для горячего прессования  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$  при температуре  $1650^\circ\text{C}$ . После некоторого порогового значения концентрации  $\text{MgO}$ , равной  $\sim 1$  мас.%, значение скорости уплотнения линейно возрастает с увеличением концентрации  $\text{MgO}$  (при фиксированной относительной плотности, равной 0,7). Если  $\text{MgO}$  реагирует с  $\text{SiO}_2$ , имеющимся на поверхности зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , с образованием состава, близкого к эвтектике  $\text{MgSiO}_3 - \text{SiO}_2$ , то количество жидкой фазы приблизительно пропорционально содержанию  $\text{MgO}$ . Толщина жидкого слоя пропорциональна количеству жидкости и, следовательно, количеству  $\text{MgO}$ , поэтому рисунок 10.39 показывает, что скорость уплотнения пропорциональна  $\delta_L$ .

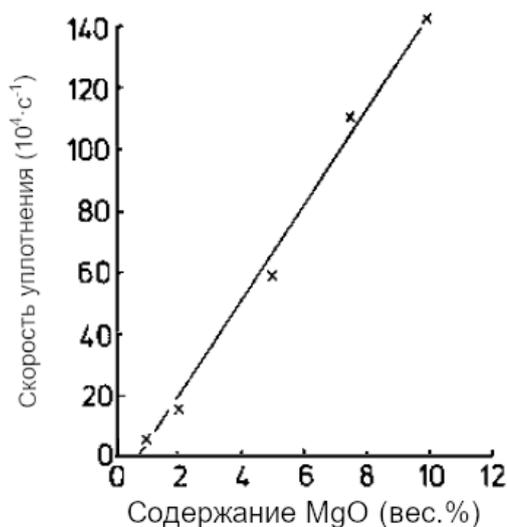


Рисунок 10.39. Зависимость скорости уплотнения (при относительной плотности, равной 0,7) от содержания  $\text{MgO}$  в условиях горячего прессования системы  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$  при температуре  $1650^\circ\text{C}$

## 10.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СПЕКАНИИ

Диаграммы фазового равновесия (или фазовые диаграммы) играют важную роль при выборе состава порошка и режимов жидкофазного спекания. Диаграммы показывают фазы, существующие *в условиях равновесия*, однако реакции во время жидкофазного спекания часто протекают слишком быстро и не являются равновесными, поэтому диаграммы могут использоваться только в качестве ориентира.

При рассмотрении жидкофазного спекания бинарной системы, состоящей из основного компонента (или основы «В») и образующей жидкость с добавкой «А», главной задачей является поиск добавок, образующих жидкую фазу с основным компонентом, и условий ее образования. Фазовые диаграммы для большинства систем могут быть найдены в справочнике [62]. Если желаемая диаграмма или область диаграммы отсутствует, то для ее построения потребуется значительное время. На рисунке 10.40 приведена идеализированная фазовая диаграмма бинарной системы, показывающая наиболее предпочтительный для жидкофазного спекания состав и температурный режим. В дополнение к требованиям по растворимости, описанным ранее, предпочтительной особенностью является большая разница в температурах плавления эвтектики и основы «В». Точка на фазовой диаграмме, соответствующая выбранному составу системы, должна быть достаточно удалена от точки эвтектики. В таком случае объем образующейся жидкой фазы будет медленно увеличиваться при подъеме температуры при спекании. В противном случае при температуре эвтектики или вблизи нее может произойти внезапное появление большого количества жидкой фазы, приводящее к нарушению формы спекаемого изделия. На практике температуру спекания выбирают расположенной несколько выше температуры эвтектики с составом, лежащим в области ( $L + S_2$ ).

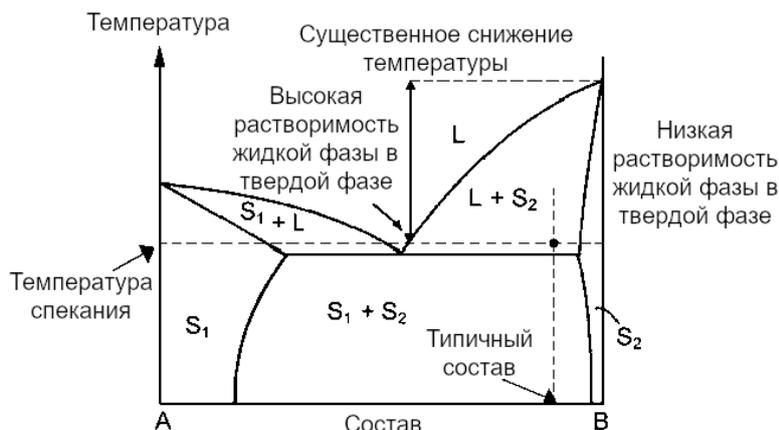


Рисунок 10.40. Фазовая диаграмма бинарной системы, показывающая состав и температуру спекания при жидкофазном спекании в области ( $L + S_2$ ).

Предпочтительными особенностями жидкофазного спекания являются низкая температура образования жидкой фазы, высокая растворимость твердого тела в жидкости и низкая растворимость жидкости в твердом теле [16]

### Оксид цинка

Оксид цинка используется для производства варисторов и спекается жидкофазным методом с добавлением  $\sim 0,5$  мол.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (и небольшими добавками других оксидов). Фазовая диаграмма для системы  $\text{ZnO}(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ , приведенная на рисунке 10.41, показывает образование обогащенной висмутом жидкости при температурах выше температуры эвтектики  $\sim 740$  °C [63]. Анализ структуры образцов, закаленных с температуры спекания, показывает наличие жидкой пленки, покрывающей все границы зерен (рисунок 10.14в),

что указывает на нулевое значение двугранного угла. Однако во время медленного охлаждения в результате выделения (осаждения) основной фазы из жидкой их составы изменяются, что приводит к значительному увеличению двугранного угла и появлению областей с плохой смачиваемостью (рисунок 10.42).

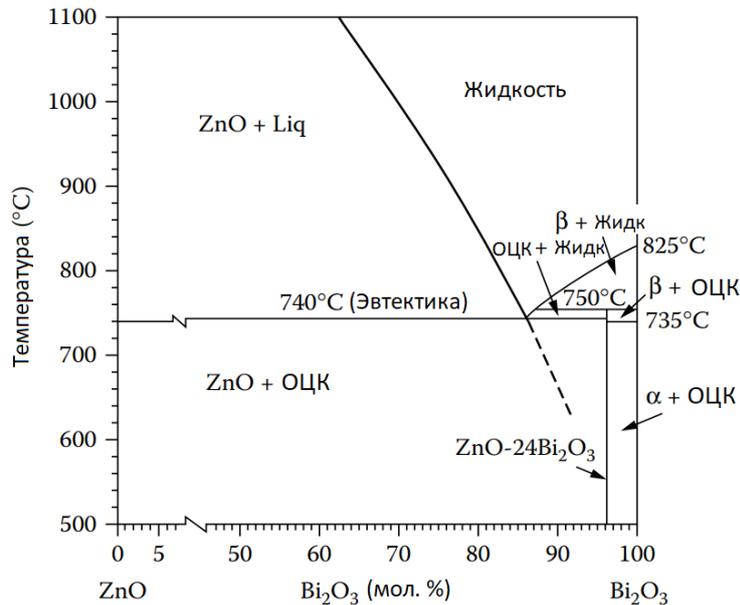


Рисунок 10.41. Фазовая диаграмма ZnO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, демонстрирующая предельную растворимость Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ZnO и образование эвтектики, содержащей 86 мол.% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при температуре 740 °C [63]

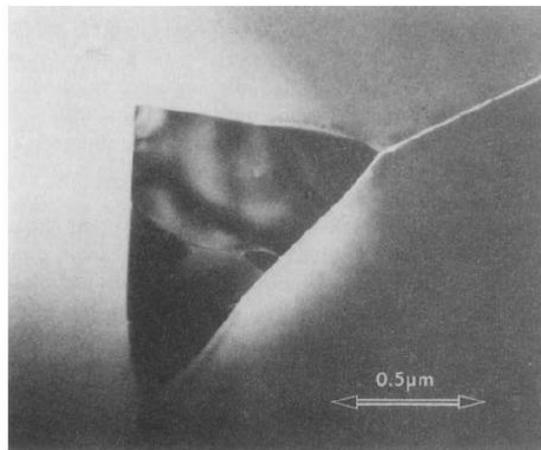


Рисунок 10.42. Микроструктура варистора из ZnO(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержащая вторую фазу в области с плохой смачиваемостью. Образец после отжига в течение 43,5 часов при температуре 610 °C

### Нитрид кремния

Нитрид кремния – один из керамических материалов, наиболее подходящих для высокотемпературных применений в машиностроении. Кристаллическая структура Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеет сильную ковалентную связь, поэтому диффузионный массоперенос за счет диффузии в твердом теле происходит очень медленно. По этой причине получение керамических изделий из порошков Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> обычно проводят жидкофазным спеканием. Существенный прогресс, достигнутый в производстве и применении керамик на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, связан с тщательной работой по построению и использованию фазовых диаграмм.

Порошки  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обычно содержат 1–5 мас.%  $\text{SiO}_2$  в качестве поверхностного окисленного слоя. При достаточно высокой температуре добавка, состоящая из оксидов, может вступать в реакцию с  $\text{SiO}_2$  с образованием силикатной жидкой фазы, способствующей уплотнению. При охлаждении силикатная жидкость образует аморфную фазу, расположенную на границах зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Оксид магния  $\text{MgO}$  (5–10 мас.%) был одной из первых добавок, успешно использованных для получения керамик на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Оксид магния образует эвтектическую жидкость с  $\text{SiO}_2$  при температуре 1550 °С, но температура спекания может быть на 100–300 °С выше, чем температура эвтектики.

На рисунке 10.43а показаны идентифицированные связующие линии в субсолидусной области системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$  и составы, использованные для их идентификации [64]. Если во время охлаждения достигается условие равновесия, тогда получаемый материал будет содержать две (если состав лежит на связывающих линиях) или три фазы (если состав находится в пределах одного из треугольников  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{MgO}$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  или  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). Обычно весь магний входит в состав непрерывной стеклообразной фазы, изображенной на рисунке 10.44а, поэтому в структуре полученного материала наблюдаются только две фазы. Стеклообразная фаза имеет относительно низкую температуру размягчения, что вызывает серьезное снижение сопротивления высокотемпературной ползучести материала.

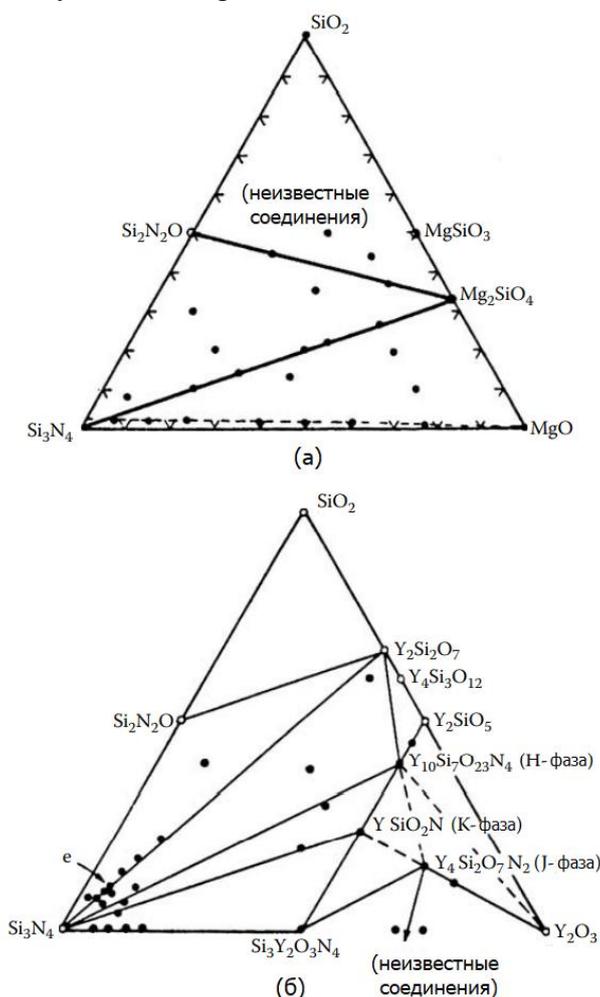


Рисунок 10.43. Фазовые соотношения: (а) для системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ , определенные для образцов, подвергнутых горячему прессованию в области температур между 1500 и 1750 °С, и (б) для системы  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ , определенные для образцов, подвергнутых горячему прессованию в области температур между 1600 и 1750 °С.

Заштрихованными кругами обозначены исследованные составы [64, 65]

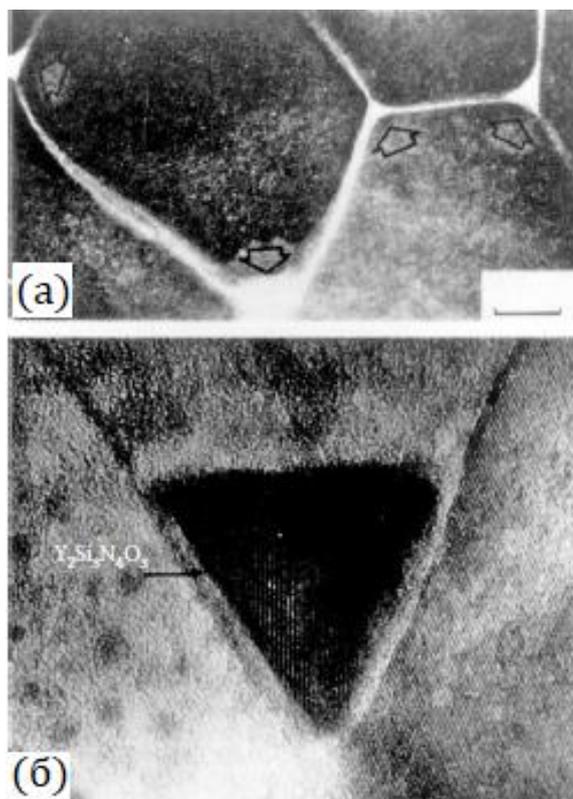


Рисунок 10.44. Электронно-микроскопические исследования:  
 (а) промышленно выпускаемого образца горячепрессованного  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{MgO})$  – видна непрерывная стеклообразная фаза, расположенная между зернами  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  (темное поле, полоса 50 нм); (б) горячепрессованного образца  $\text{Si}_3\text{N}_4(\text{Y}_2\text{O}_3)$  – видно зерно  $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ , окруженное зернами  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  со стеклообразной фазой, расположенной на границах зерен (параметр решетки для зерна  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , расположенного в нижнем левом углу составляет 0,663 нм)

## 10.9. АКТИВИРОВАННОЕ СПЕКАНИЕ

В случае спекания порошковых заготовок, содержащих небольшие количества образующих эвтектику добавок, повышенные (по сравнению с чистым порошком) скорости уплотнения могут наблюдаться *зادолго до* достижения температуры образования эвтектики. Этот эффект обычно называют *активированным спеканием*. Он наблюдается, в частности, при спекании  $\text{MgF}_2$  с добавкой  $\text{CaF}_2$  [66],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой  $\text{CaO}$  [67],  $\text{ZnO}$  с добавкой  $\text{V}_2\text{O}_5$  [68], а также при спекании некоторых металлических систем, таких как  $\text{W}$  с добавкой  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Co}$  или  $\text{Fe}$  [69]. На рисунке 10.45 приведены температурные зависимости усадки и размера зерен для чистого  $\text{MgF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  с добавкой  $\text{CaF}_2$  (до 5 мас.%), полученные в условиях спекания с постоянной скоростью нагрева. Температура образования эвтектики для этой системы составляет 980 °С, а температуры плавления исходных компонент  $\text{CaF}_2$  и  $\text{MgF}_2$  составляют 1410 °С и 1252 °С, соответственно. Повышенные скорости уплотнения наблюдаются при температуре, значение которой ниже температуры образования эвтектики более чем на 200 °С. Влияние добавки становится заметным при введении всего 0,1 мас.%  $\text{CaF}_2$ , дальнейшее увеличение содержания добавки более 1 мас.% не оказывает существенного влияния на усадку. Скорость роста зерен увеличивается в результате добавления  $\text{CaF}_2$ , но при температуре 900 °С увеличение размера зерен все еще незначительно.

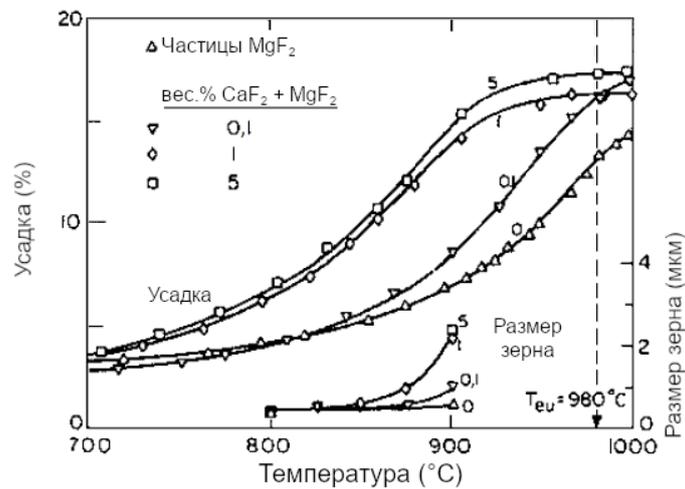


Рисунок 10.45. Зависимости усадки и размера зерен от температуры спекания для чистого  $MgF_2$  и  $MgF_2$  с добавкой  $CaF_2$  (до 5 мас.%), полученных в условиях спекания с постоянной скоростью нагрева, равной  $4,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Температура образования эвтектики равна  $980\text{ }^\circ\text{C}$ , достижение теоретической плотности соответствует 20,1% усадки [66]

В целом, между активированным спеканием и жидкофазным спеканием нет четкой разницы. Единственные отличия заключаются в том, что при активированном спекании используются небольшие концентрации добавок (обычно менее 1 мас.%), и температуры спекания лежат ниже температуры образования эвтектики [70]. В некоторых системах, демонстрирующих повышенное уплотнение при температурах, лежащих ниже температуры образования эвтектики, предположение об отсутствии жидкой фазы может быть ошибочным из-за наличия примесей (понижающих температуру солидуса ниже кажущейся температуры образования эвтектики системы) и трудностей, связанных с обнаружением жидкой пленки в структуре полученного образца.

Несмотря на то, что процесс активированного спекания не ясен, повышение скорости уплотнения при температурах спекания, лежащих ниже температуры образования эвтектики, часто наблюдается в системах, для которых характерна ярко выраженная сегрегация атомов примеси на границах зерен основного материала. Такая сегрегация существенно увеличивает скорость миграции границ. Добавка также должна образовывать легкоплавкую фазу или эвтектику с основным компонентом и должна обеспечивать высокую растворимость основного компонента. Это явление можно понять, если учесть, что интенсивность диффузии приблизительно пропорциональна температуре плавления твердого тела. Если границы зерен обогащены добавкой, образующей эвтектику, то их относительные температуры плавления должны быть значительно ниже, чем у основного компонента, и, соответственно, скорость массопереноса в них должна быть выше.

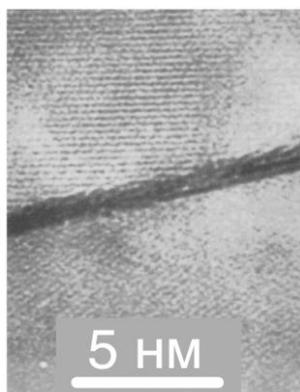


Рисунок 10.46. Обогащенная висмутом аморфная пленка, расположенная на границах зерен основного материала в образце  $ZnO$  с добавкой 0,58 мол.%  $Vi_2O_3$ , полученном спеканием со скоростью  $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$  и закалкой на воздухе с  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Просвечивающая электронная микроскопия [68]

При активированном спекании ZnO с добавкой  $Vi_2O_3$  наблюдается образование обогащенных  $Vi$  аморфных пленок (толщиной  $\sim 1$  нм), расположенных на границах зерен (рисунок 10.46). Предполагается, что ускоренный массоперенос через эти аморфные пленки является катализатором активированного спекания в такой системе [68]. Возможно, межкристаллитные пленки аналогичной природы и в других системах также могут быть катализаторами ускоренного уплотнения при температурах, лежащих ниже температуры образования эвтектики. Однако соответствующие экспериментальные результаты в настоящее время отсутствуют.

Исследования активированного спекания вольфрама W показывают, что диффузия через фазу, лежащую на границе зерен, является механизмом, контролирующим скорость всего процесса спекания данной системы. На рисунке 10.47 показано, что масштаб эффекта активированного спекания зависит от типа добавки, вследствие различия в энергиях активации диффузии W через лежащую на границах фазу, обогащенную добавками [69].

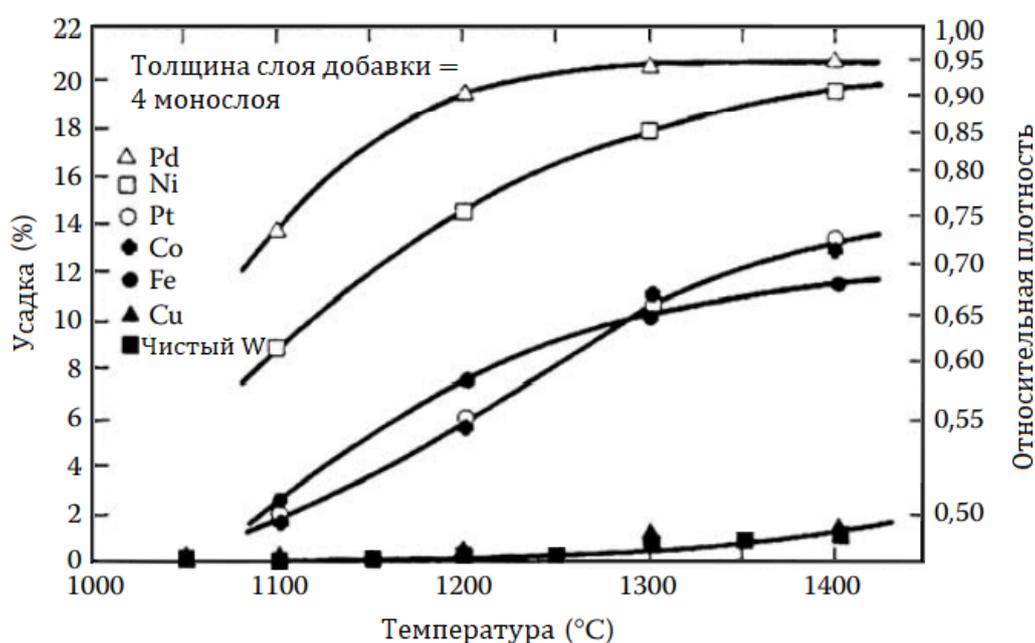


Рисунок 10.47. Зависимость усадки от температуры активированного спекания вольфрама с добавками различных металлов. В каждом эксперименте W с добавками спекался в течение 1 часа в водороде при указанных температурах [69]

## 10.10. СТЕКЛОВАНИЕ

Стеклование – это термин, используемый для описания жидкофазного спекания, при котором уплотнение достигается путем заполнения пор потоком вязкой жидкости, находящейся в достаточном для этого количестве [72]. Движущей силой стеклования является уменьшение поверхностной энергии границы раздела твердого тела – газ, вызванное покрытием поверхности твердых частиц жидкостью. Стеклование является обычным методом спекания традиционных керамик на основе глины (иногда называемых силикатными системами). В процессе стеклования происходят физические и химические изменения спекаемой системы (например, образование жидкой фазы, растворение, кристаллизация), а также изменения ее геометрической формы (например, усадка и деформация). Вязкое силикатное стекло образуется при определенной температуре спекания и течет в поры под действием капиллярных сил, а также обеспечивает некоторое

удержание формы, предотвращая ее искажения под действием силы тяжести. При охлаждении таких систем после спекания получается плотное изделие при условии, если стекло хорошо удерживает твердые частицы вместе.

### *Контролирующие параметры*

Объемная доля и вязкость жидкости, образующейся при температуре спекания, должны быть такими, чтобы требуемая плотность (обычно максимальная плотность) была достигнута в течение приемлемого времени и без деформации образца под действием силы тяжести. Как было отмечено ранее, количество жидкости, необходимое для полного уплотнения путем стеклования, зависит от плотности упаковки, достигаемой твердыми частицами после окончания стадии перегруппировки. В реальных порошковых системах использование порошков, состоящих из набора частиц разного размера, для повышения плотности упаковки в сочетании с ограниченным действием механизма растворения-осаждения ведет к тому, что количество жидкости, требуемой для стеклования, обычно составляет 25-30 об.%. Как было отмечено ранее, при жидкофазном спекании необходимо контролировать процесс образования жидкой фазы для предотвращения внезапного образования большого объема жидкости, которое может привести к деформации заготовки под действием силы тяжести. Состав системы следует выбирать отличным от состава, соответствующего точке образования эвтектики.

Для того, чтобы процесс стеклования был завершен в умеренные сроки (менее нескольких часов), требуется достаточно высокая скорость уплотнения системы, а также высокое значение отношения скорости уплотнения к скорости деформации для того, чтобы уплотнение не вызывало деформации изделия. Эти требования в значительной степени определяют и температуру спекания, и состав порошковой смеси, оказывающих влияние на вязкость жидкой фазы. Модели спекания по механизму вязкого течения предполагают, что скорость уплотнения зависит от трех основных переменных: поверхностного натяжения  $\gamma_{sv}$  стекла, вязкости стекла  $\eta$  и радиуса поры  $r$  (Глава 8). Если предположить, что величина  $r$  пропорциональна радиусу частицы  $a$ , то зависимость скорости уплотнения от этих параметров можно записать в виде:

$$\dot{\rho} \sim \frac{\gamma_{sv}}{\eta a}. \quad (10.44)$$

Для многих силикатных систем поверхностное натяжение стеклообразной фазы существенно не изменяется с изменением состава и температуры (поскольку диапазон температур спекания таких систем ограничен). С другой стороны, размер частиц оказывает существенное влияние, при этом скорость уплотнения увеличивается обратно пропорционально размеру частиц. Однако, безусловно, наиболее важной переменной является вязкость. Зависимость вязкости стекла от температуры хорошо описывается уравнением Фогеля-Фулчера:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{T - T_0}\right), \quad (10.45)$$

где  $T$  – абсолютная температура, а  $\eta_0$ ,  $C$  и  $T_0$  – постоянные.

Эта зависимость довольно сильная. Например, вязкость натриево-кальциевого стекла может уменьшаться в 1000 раз при повышении температуры всего на 100 °С. Состав стекла также оказывает значительное влияние на вязкость. Таким образом, скорость уплотнения может быть существенно увеличена путем изменения состава, повышения температуры или некоторой комбинацией этих факторов. Наличие в образце большого объема жидкости при стекловании означает, что он будет легко деформироваться под действием силы тяжести в случае, если вязкость жидкости мала.

Следовательно, необходимо учитывать соотношение скоростей уплотнения и деформации. Если скорость уплотнения превышает скорость деформации, уплотнение изделия будет проходить без значительной деформации.

Скорость деформации связана с приложенным напряжением  $\sigma$  и вязкостью следующим выражением:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}. \quad (10.46)$$

Сила тяжести, действующая на частицу массы  $m$ , определяется выражением  $W = mg$ , где  $g$  – ускорение свободного падения. Масса частицы пропорциональна ее объему, то есть  $a^3$ , а площадь, на которую действует сила, пропорциональна площади частицы, то есть  $a^2$ . Отношение скорости уплотнения к скорости деформации может быть оценено как:

$$\frac{\dot{\rho}}{\dot{\epsilon}} \sim \frac{1}{\eta a} \sim \frac{1}{a^2}. \quad (10.47)$$

Согласно этому уравнению, отношение скорости уплотнения к скорости деформации системы увеличивается по мере уменьшения размера частиц. Следовательно, лучшим способом достичь высокого уплотнения без значительной деформации является использование мелких частиц. Многие силикатные системы удовлетворяют этому требованию, поскольку содержат значительный объем мелкодисперсных компонент натурального происхождения.

#### *Стеклование силикатных систем*

Фарфор является широко представленной силикатной системой, получаемой путем стеклования. Обычно фарфор готовят из порошковых смесей, содержащих три компонента в следующих пропорциях:

- 50 мас.% глины. Для глины, состоящей преимущественно из минерала каолинита с формулой  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ , состав соответствует 45 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 55 мас.%  $\text{SiO}_2$ .

- 25 мас.% полевого шпата. Полевой шпат – это минерал, содержащий щелочные элементы, и выполняющий роль флюса. Наличие щелочного элемента (часто  $\text{K}^+$ ) способствует снижению температуры, при которой образуется вязкая жидкость. Обычный полевой шпат имеет формулу  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ .

- 25 мас.% кремнезема, присутствующего в виде кварца. Кварц выполняет роль наполнителя, уменьшая усадку во время спекания, а также служит для уменьшения коэффициента теплового расширения фарфора.

Эти и аналогичные составы лежат в области первичной фазы муллита на тройной фазовой диаграмме  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  (рисунок 10.48). Типичные условия спекания находятся в диапазоне 1200–1400 °С. При температурах, лежащих между 1200 и 1600 °С, равновесными фазами являются муллит и жидкость. На изотермическом участке фазовой диаграммы (рисунок 10.49) показаны равновесные фазы при температуре 1200 °С. При этой температуре жидкость имеет следующий состав: 75 мас.%  $\text{SiO}_2$ , 12,5 мас.%  $\text{K}_2\text{O}$  и 12,5 мас.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На практике не вся система подходит к точке равновесия, и только небольшая часть  $\text{SiO}_2$ , присутствующего в виде кварца, переходит в жидкую фазу. Количество растворенного  $\text{SiO}_2$  не оказывает заметного влияния на количество и состав жидкости. Охлажденный материал содержит зерна муллита, стекло и оставшиеся нерастворенными частицы кварца. Фарфор, состоящий из трех фаз, имеет белый цвет, высокую плотность, является полупрозрачным и используется для производства посуды, плитки и электрических изоляторов.

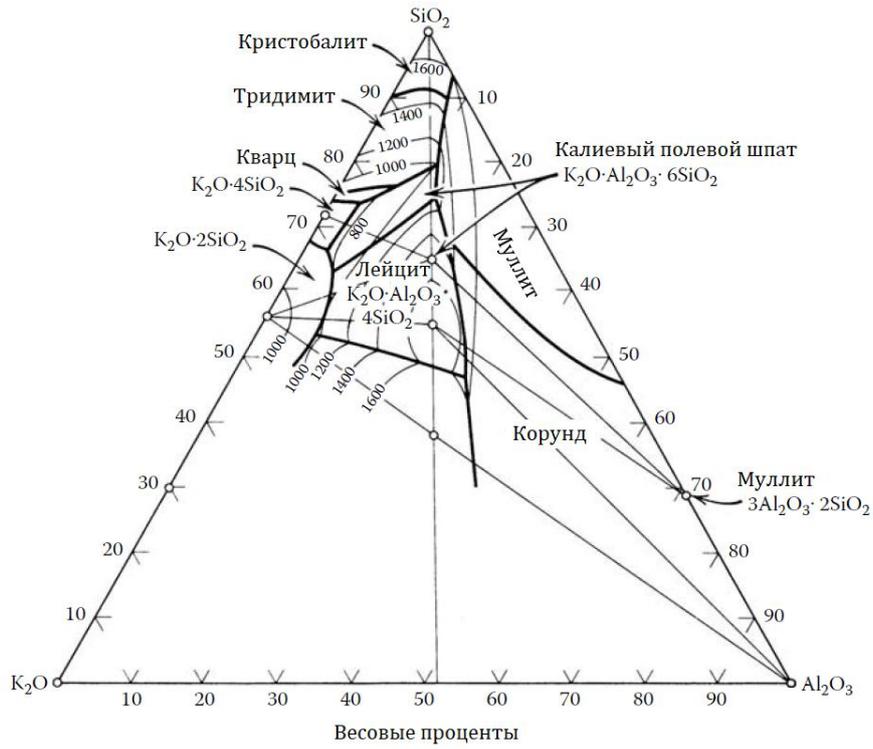


Рисунок 10.48. Тройная фазовая диаграмма  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$  [71]

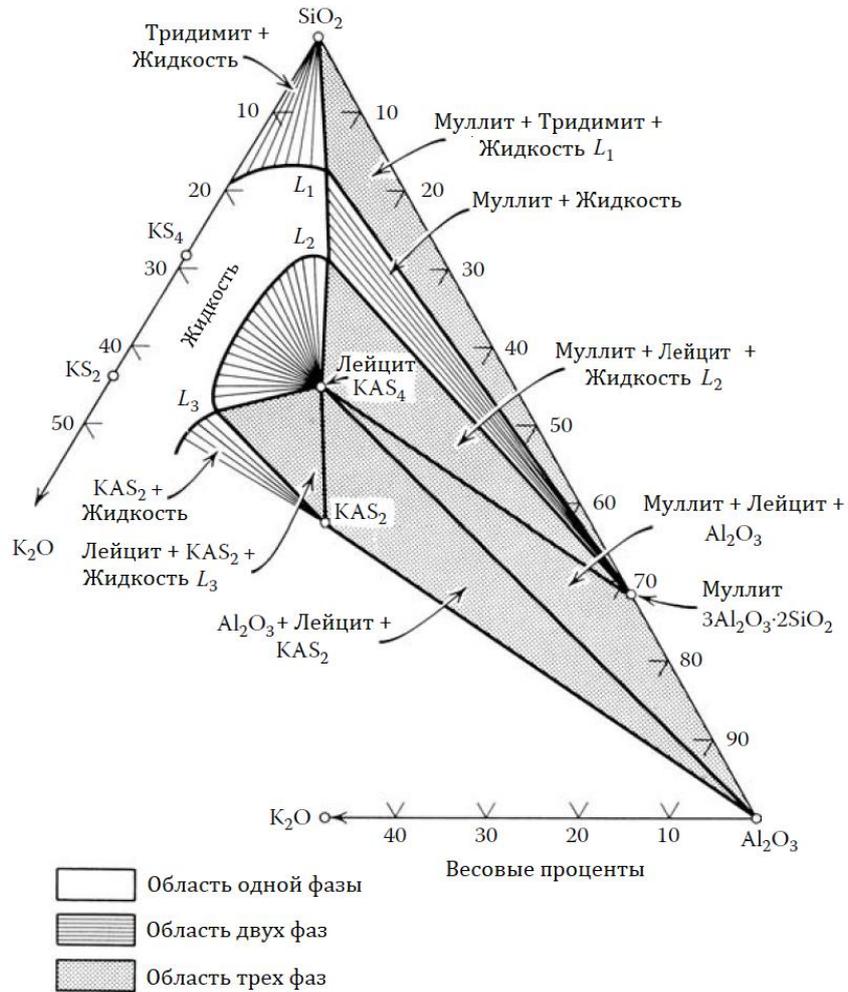


Рисунок 10.49. Изотермический разрез на фазовой диаграмме

## 10.11. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Жидкофазное спекание – это стандартный процесс спекания, который используется при производстве самых разных керамических материалов. Жидкость ускоряет уплотнение за счет более легкой перегруппировки зерен и более быстрого переноса вещества через жидкую фазу. Жидкофазное спекание условно разделено на три перекрывающиеся стадии, определяемые с точки зрения механизмов, доминирующих на каждой из стадий: перегруппировка частиц (стадия 1), растворение-осаждение (стадия 2) и Оствальдовское созревание (стадия 3). Перегруппировка, как правило, происходит быстро, и после ее завершения начинается стадия 2, для которой были предложены модели для прогнозирования усадки системы в зависимости от длительности процесса спекания. Кинетика уплотнения и рост зерен определяют эволюцию микроструктуры при жидкофазном спекании. Успешность применения метода жидкофазного спекания зависит от контроля возможностей обеспечения некоторых параметров процесса: малого угла смачивания, малого двугранного угла, высокой растворимости твердого вещества в жидкости, гомогенной упаковки твердых частиц, однородного распределения жидкости, мелкого размера частиц. Фазовые диаграммы также играют важную роль при выборе состава и условий спекания. Наблюдаемые на границах зерен некоторых керамик пленки имеют равновесную толщину. Равновесная толщина пленки объяснена с точки зрения зарядовых взаимодействий между поверхностями твердых частиц, а также действием «структурных» и «химических» сил. Активированное спекание представляет собой жидкофазное спекание, при котором незначительные количества добавок сегрегируют на границах зерен и могут повышать скорость уплотнения при температурах значительно меньших, чем температуры образования любых эвтектик системы. В присутствии достаточного количества жидкости перегруппировка сама по себе может привести к получению плотного материала. Этот тип жидкофазного спекания, называемый стеклованием, часто используется при производстве традиционной керамики на основе глины.

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 10

10.1. Дайте название каждой из стадий жидкофазного спекания, опишите доминирующие процессы и основные микроструктурные изменения на каждой из стадий.

10.2. Определите диапазон краевых углов смачивания для следующих условий:

а.  $\gamma_{lv} = \gamma_{sv} < \gamma_{sl}$

б.  $\gamma_{lv} > \gamma_{sv} > \gamma_{sl}$

в.  $\gamma_{lv} > \gamma_{sv} = \gamma_{sl}$

10.3. Учитывая следующие значения энергий поверхности раздела (в единицах Дж/м<sup>2</sup>) для жидкофазного спекания:  $\gamma_{sv} = 1,0$ ;  $\gamma_{lv} = 0,8$ ;  $\gamma_{ss} = 0,75$ ; и  $\gamma_{sl} = 0,35$ , определить:

а. Краевой угол смачивания твердое тело – жидкость.

б. Будет ли жидкость проникать через границы зерен?

10.4. Выведите уравнение, связывающее двугранный угол со значениями энергии границ зерен  $\gamma_{ss}$  и энергии границы раздела фаз твердое тело-жидкость  $\gamma_{sl}$  для поликристаллического твердого тела, находящегося в контакте с жидкостью.

Рассмотрите две сферы одинакового радиуса  $a$ , контактирующие во время жидкофазного спекания. Выведите выражение для равновесного радиуса области контакта  $X$ , образованного между сферами, при условии, что двугранный угол равен  $\psi$ . Используя

соотношение между двугранным углом и энергией границы раздела фаз, постройте график отношения  $X/a$  в зависимости от  $\gamma_{ss}/\gamma_{sl}$ .

10.5. Смачивание твердых частиц жидкой фазой является необходимым критерием эффективного жидкофазного спекания. Обсудите явления смачивания, которые обычно имеют отношение к жидкофазному спеканию керамических систем.

10.6. Между зернами керамики, изготовленной методом жидкофазного спекания, часто наблюдаются аморфные пленки с равновесной толщиной 0,5–2 нм. Обсудите возможные причины стабилизации толщины пленки.

10.7. Кратко обсудите, может ли каждый из следующих факторов способствовать усадке или наоборот набуханию на начальной стадии жидкофазного спекания:

- а. Высокая растворимость твердых частиц в жидкости.
- б. Низкая растворимость жидкости в твердых частицах.
- в. Большой краевой угол смачивания.
- г. Малый двугранный угол.
- д. Высокая начальная плотность порошковой заготовки.
- е. Большой размер частиц добавки, образующей жидкость.

10.8. Вывести уравнение (10.38) для усадки во время стадии растворения-осаждения жидкофазного спекания, при условии, что контролирующим механизмом уплотнения является скорость осаждения частиц на границе раздела жидкость-твердое тело.

10.9. Оцените коэффициент, на который увеличивается скорость уплотнения во время горячего прессования за счет присутствия жидкой фазы по сравнению с аналогичной системой без жидкой фазы (в которой уплотнение происходит за счет механизма диффузии по границам зерен). Предположим, что в процессе жидкофазного спекания образуется непрерывная смачивающая границы зерен пленка толщиной  $\delta_L = 50$  нм и коэффициентом диффузии через жидкость  $D_L = 100D_{gb}$ , где  $D_{gb}$  – коэффициент зернограничной диффузии при отсутствии жидкости.

10.10. Обсудите, как каждая из следующих переменных повлияет на уплотнение и развитие микроструктуры во время жидкофазного спекания  $\text{Si}_3\text{N}_4$ :

- а. Состав добавки, образующей жидкость.
- б. Объемная доля жидкой фазы.
- в. Температура спекания.
- г. Размер частиц порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- д. Приложенное давление.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 10

1. Kim, H. Y.; Lee, J.-A.; Kim, J. J. J. Am. Ceram. Soc. 2000, Vol. 83, 3128.
2. Buist, D. S.; Jackson, C.; Stephenson, I. M.; Ford, W. F.; White, J. Trans. Br. Ceram. Soc. 1965, Vol. 64, 173.
3. Hart, P. E.; Atkin, R. B.; Pask, J. A. J. Am. Ceram. Soc. 1970, Vol. 53, 83.
4. Dey, D.; Bradt, R. C. J. Am. Ceram. Soc. 1992, Vol. 75, 2529.
5. Kim, J.; Kimura, T.; Yamaguchi, T. J. Am. Ceram. Soc. 1989, Vol. 72, 1541.
6. Hennings, D.; Janssen, R.; Reynen, P. J. L. J. Am. Ceram. Soc. 1987, Vol. 70, 23.
7. Guha, J. P.; Anderson, H. U. J. Am. Ceram. Soc. 1986, Vol. 69, C193.
8. Hausonne, J. M.; Desgardin, G.; Bajolet, P.; Raveau, B. J. Am. Ceram. Soc. 1983, Vol. 77, 801.

9. Kingery, W. D.; Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R. *Introduction to Ceramics*; 2nd ed.; Wiley: New York, 1976.
10. Brook, R. J. In *Advances in Ceramics, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia*; Heuer, A. H., Hobbs, L. W. eds.; The American Ceramic Society: Westerville, OH, 1981, pp. 272–285.
11. Terwilliger, G. R.; Lange, F. F. *J. Mater. Sci.* 1975, Vol. 10, 1169.
12. Riley, F. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83, 245.
13. Suttor, D.; Fischman, G. S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75, 1063.
14. Kim, D.-H.; Kim, C. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 1431.
15. German, R. M. *Liquid Phase Sintering*; Plenum Press: New York, 1985.
16. German, R. M. *Sintering Theory and Practice*; Wiley: New York, 1996.
17. Weirauch, D. A., Jr.; Ziegler, D. P. *12th University Conference on Glass Science*; Alfred: New York, 1993.
18. Cannon, R. M.; Saiz, E.; Tomsia, A. P.; Carter, W. C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995, Vol. 357, 279.
19. Beere, W. *Acta Metall.* 1975, Vol. 23, 131.
20. Park, H. H.; Yoon, D. N. *Met. Trans. A.* 1985, Vol. 16, 923.
21. Smith, C. S. *Trans. AIME.* 1948, Vol. 175, 15.
22. Heady, R. B.; Cahn, J. W. *Metall. Trans.* 1970, Vol. 1, 185.
23. Hwang, K. S.; German, R. M.; Lenel, F. V. *Metall. Trans.* 1987, Vol. 18A, 11.
24. Huppmann, W. J.; Riegger, H. *Acta Metall.* 1975, Vol. 23, 965.
25. Kipphut, C. M.; Bose, A.; German, R. M. *Metall. Trans. A.* 1988, Vol. 19A, 1905.
26. Mani, S. S.; German, R. M. *Advances in Powder Metallurgy—1990*; Metal Powder Industries Federation: Princeton, NJ, 1990, pp. 453–468.
27. Raman, R.; German, R. M. *Metall. Mater. Trans. A.* 1995, Vol. 26A, 653.
28. Upadhyaya, A.; German, R. M. *Metall. Mater. Trans. A.* 1998, Vol. 29A, 2631.
29. Norton, F. H. *Elements of Ceramics*; Addison-Wesley: Reading, MA, 1974.
30. German, R. M. *Metall. Mater. Trans. A.* 1995, Vol. 26A, 279.
31. German, R. M.; Liu, Y. J. *Mater. Synthesis & Processing.* 1996, Vol. 4, 23.
32. Lange, F. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 65, C23.
33. Eley, D. D. *Adhesion*; Oxford University Press: 1961, pp. 118–120.
34. Clarke, D. R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 15.
35. Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V. *J. Colloid Interface Sci.* 1974, Vol. 49, 249.
36. Clarke, D. R.; Shaw, T. M.; Philipse, A. P.; Horn, R. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 1201.
37. Tanaka, I.; Kleebe, H.-J.; Cinibulk, M. K.; Bruley, J.; Clarke, D. R.; Ruhle, M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 911.
38. Gui, H.; Pan, X.; Cannon, R. M.; Ruhle, M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 3125.
39. Brydson, R.; Chen, S.-C.; Riley, F. L.; Milne, S. J.; Pan, X.; Ruhle, M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 369.
40. Wang, H.; Chiang, Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 89.
41. Kwon, O.-J.; Yoon, D. N. *Internat. J. Powder Metall. & Powder Technol.* 1981, Vol. 17, 127.
42. Shaw, T. M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 27.
43. Kingery, W. D. *J. Appl. Phys.* 1959, Vol. 30, 301.
44. Kang, S.-J. L.; Kaysser, W. A.; Petzow, G.; Yoon, D. N. *Powder Metall.* 1984, Vol. 27, 97.
45. Huppmann, W. J.; Riegger, H.; Kaysser, W. A.; Smolej, V.; Pejovnik, S. *Z. Metallk.* 1979, Vol. 70, 707.
46. Fortes, M. A. *Powder Metall. Internat.* 1982, Vol. 14, 96.
47. Lee, S.-M.; Chaix, J.-M.; Martin, C. L.; Allibert, C. H.; Kang, S. -J. L. *Metals and Materials.* 1999, Vol. 5, 197.

48. Yoon, D. N.; Huppmann, W. J. *Acta Metall.* 1979, Vol. 27, 693.
49. Takajo, S.; Kaysser, W. A.; Petzow, G. *Acta Metall.* 1984, Vol. 32, 107.
50. Vorhees, P. W. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1992, Vol. 22, 197.
51. Kingery, W. D.; Niki, E.; Narasimhan, M. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 1961, Vol. 44, 29.
52. Huppmann, W.; Riegger, H. *Internat. J. Powder Met. Powder Technol.* 1977, Vol. 13, 243.
53. Kaysser, W. A.; Takajo, S.; Petzow, G. *Acta Metall.* 1984, Vol. 32, 115.
54. Huppmann, W. J.; Petzow, G. In *Mater. Sci. Res. Vol. 13: Sintering Processes*; Kuczynski, G. C. ed.; Plenum: New York, 1980, pp. 189–201.
55. Yoon, D. N.; Huppmann, W. J. *Acta Metall.* 1979, Vol. 27, 973.
56. Kang, S.-J. L.; Kim, K.-H.; Yoon, D. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 425.
57. Park, H.-H.; Cho, S.-J.; Yoon, D. N. *Met. Trans. A.* 1984, Vol. 15A, 1075.
58. Park, H.-H.; Kwon, O.-J.; Yoon, D. N. *Met. Trans. A.* 1986, Vol. 17A, 1915.
59. Kang, T.-K.; Yoon, D. N. *Met. Trans. A.* 1978, Vol. 9A, 433.
60. German, R. M. *Metall. Mater. Trans. A.* 1995, Vol. 26A, 279.
61. Bowen, L. J.; Weston, R. J.; Carruthers, T. G.; Brook, R. J. *J. Mater. Sci.* 1978, Vol. 13, 341.
62. Levin, E. M.; Robbins, C. R.; McMurdie, H. W. *Phase Diagrams for Ceramists*; The American Ceramic Society: Columbus, OH, 1964.
63. Safronov, G. M.; Batog, V. N.; Steoanyuk, T. V.; Fedorov, P. M. *Russian J. Inorg. Chem.* 1971, Vol. 16, 460.
64. Lange, F. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, Vol. 61, 53.
65. Lange, F. F.; Singhal, S. C.; Kuznicki, R. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1977, Vol. 60, 249.
66. Hu, S. C.; De Jonghe, L. C. *Ceramics International.* 1983, Vol. 9, 123.
67. Wu, S. J.; De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, 385.
68. Luo, J.; Wang, H.; Chiang, Y. -M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 916.
69. German, R. M.; Munir, Z. A. *Metall. Trans. A.* 1976, Vol. 7A, 1873.
70. German, R. M. *Sci. Sintering.* 1983, Vol. 15, 27.
71. Schairer, J. F.; Bowen, N. L. *Am. J. Sci.* 1947, Vol. 245, 199.
72. Cambier, F.; Leriche, A. In *Materials Science and Technology*; Vol. 17B, Brook, R.J. ed.; VCH: New York, 1996, pp. 123–144.

## 11. СПЕЦИАЛЬНЫЕ РАЗДЕЛЫ СПЕКАНИЯ

### 11.1. ВВЕДЕНИЕ

Влияние, оказываемое на процесс спекания такими параметрами как размер зерна, температура и приложенное давление, в настоящий момент хорошо изучено. Кинетика спекания порошковых систем, характеристики которых приближены к модельным системам (т.е., имеющих однородную упаковку сферических частицы с узким распределением по размерам), хорошо описывается существующими моделями. Однако неизученными остаются некоторые важные аспекты процесса спекания, способные осложнить получение материалов с высокой плотностью и контролируемой микроструктурой.

Наличие непрерывной сетки элементов второй фазы в поликристаллической керамике (например, непрерывной сетки пор, частиц или волокон) может приводить в процессе спекания к появлению капиллярных сил и изменению геометрической формы изделия. Эти силы могут также приводить к разрушению непрерывной сетки и образованию дискретных пор или частиц второй фазы. Поскольку однородность распределения частиц второй фазы оказывает существенное влияние на свойства керамик, то вопрос о *морфологической стабильности* непрерывной сетки второй фазы представляет значительный интерес. Анализ Рэлея позволяет качественно понять многие из явлений, связанных с морфологической стабильностью [1].

Структура реальных порошковых заготовок всегда является неоднородной. Различные типы *неоднородностей* (например, вариации плотности упаковки частиц порошка, наличие распределения пор и частиц по размерам) приводят при спекании к *избирательному уплотнению*<sup>90</sup>, вследствие того, что различные области порошковой заготовки спекаются с разной скоростью. Избирательное уплотнение приводит к развитию *напряжений*<sup>91</sup>, снижающих общую скорость уплотнения, и появлению *дефектов микроструктуры*, снижающих свойства изготавливаемой керамики. Таким образом, ключевыми аспектами контроля микроструктуры изготавливаемой керамики являются контроль и количественная оценка дефектов микроструктуры порошковой заготовки. В связи с этим возникает необходимость разработки подходов, позволяющих ограничить рост числа дефектов микроструктуры в процессе спекания.

В композиционных материалах такие неоднородности во многих случаях выступают в качестве элементов, необходимых для формирования требуемой микроструктуры. Для повышения свойств в основной (матричный) материал вводятся *твердые включения* в виде частиц, пластинок или волокон, однако этим создаются серьезные препятствия для спекания. Уплотнение порошковой заготовки замедляется. У композитов с поликристаллической матрицей наблюдаемый эффект замедления уплотнения выражен гораздо ярче, чем у композитов со стеклянной матрицей. Таким образом, ключевыми аспектами спекания заготовок из порошков, содержащих твердые включения, являются контроль механизмов, ответственных за снижение плотности, а также поиск способов преодоления трудностей, возникающих при спекании.

Ряд важных практических приложений требует использования спекания *плотно прилегающих пленок*, нанесенных на жесткую подложку. Подложка задает внешнее ограничение, предотвращая усадку в направлении плоскости подложки, и вся усадка пленки происходит в направлении, перпендикулярном ее плоскости. Вследствие этого,

<sup>90</sup> В иностранной литературе используется термин differential densification (прим.ред.)

<sup>91</sup> В иностранной литературе используется термин transient stresses (прим.ред.)

при спекании в плоскости пленки возникают растягивающие напряжения, снижающие скорость ее уплотнения (по отношению к случаю спекания свободной, нестесненной подложкой пленки). Если возникающие напряжения достаточно высоки, они могут привести к растрескиванию пленки или ее отслоению от подложки. Следует также учитывать *размерную стабильность* тонких поликристаллических пленок, поскольку при определенных условиях они могут стать нестабильными и распадаться на островки, обнажая тем самым подложку.

Введение легирующих элементов – добавок, *образующих твердые растворы* с основным материалом, является эффективным подходом к спеканию керамик с высокой плотностью и заданным размером зерна, однако, как было показано в Главе 9, роль легирующих добавок не до конца изучена. Этот пробел в понимании ограничивает применимость данного подхода. Не решенными остаются вопросы о роли легирующих элементов; во многих случаях не ясны параметры, контролирующие эффективность применения легирующих элементов.

Сложность контроля микроструктуры керамик также может быть вызвана протеканием во время спекания *химической реакции* между исходными материалами многокомпонентной смеси порошков или *кристаллизацией* исходного аморфного материала. Для выбора оптимальных режимов спекания необходимо иметь представление о ключевых параметрах, контролирующих независимые друг от друга процессы уплотнения, протекания химических реакций, кристаллизации, и механизмы их взаимодействия.

## 11.2. НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РЭЛЕЯ И ЭВОЛЮЦИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ

В 1878 году британский физик Рэлей [1] проанализировал морфологическую нестабильность цилиндрических струй жидкости под действием сил поверхностного натяжения и обнаружил, что бесконечно длинная струя цилиндрической формы в конечном итоге распадется на ряд сферических капель (рисунок 11.1) аналогично тому, как распадается узкая струя воды, текущая из крана. Этот тип распада, называемый *неустойчивостью Рэрея*, вызван стремлением струи к снижению величины ее поверхностной энергии и основан на том факте, что сфера имеет меньшую площадь поверхности, чем цилиндр того же объема. Поскольку во время распада струи ее масса должна быть перераспределена, струя не стремится образовать одну сферу, а вместо этого разбивается на несколько сфер, количество которых ограничено соображением о существовании максимального количества одинаковых сфер, общая площадь поверхности которых меньше, чем площадь поверхности цилиндра того же объема.

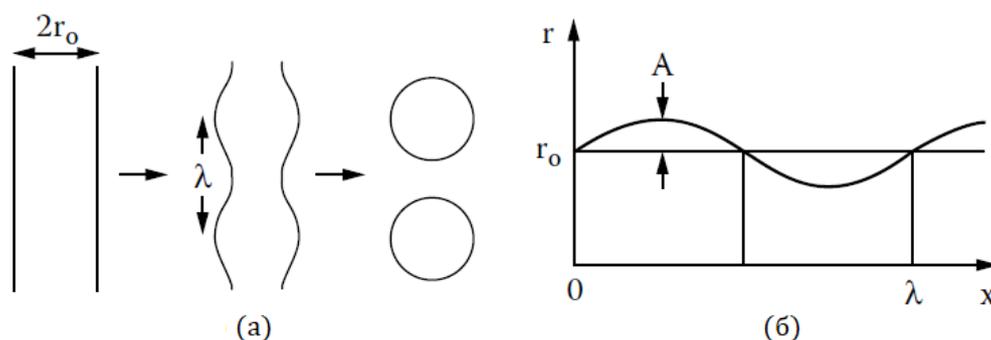


Рисунок 11.1. (а) Неустойчивость Рэрея в цилиндрическом потоке жидкости (или твердом теле) радиуса  $r_0$ , подверженная радиальным флуктуациям амплитуды  $\lambda$ . При достаточно большой амплитуде колебаний цилиндрический поток распадается на отдельные сферы. (б) Схематическое изображение геометрических параметров неустойчивости Рэрея

Анализ эффекта неустойчивости Рэля показывает, что для цилиндра радиуса  $r_0$ , подверженного бесконечно малым периодическим возмущениям с длиной волны  $\lambda$  в осевом направлении (рисунок 11.1а), амплитуда возмущения будет увеличиваться из-за уменьшения удельной поверхностной энергии только тогда, когда  $\lambda$  будет превышать  $2\pi r_0$  (окружность цилиндра). Рост возмущений, начиная с  $\lambda > \lambda_{min} (= 2\pi r_0)$ , в конечном итоге приводит к распаду цилиндра и образованию одной сферической частицы на одну длину волны  $\lambda$ . Анализ также показывает, что при  $\lambda = 9,02 \cdot r_0$  скорость нарастания амплитуды возмущения достигает максимального значения. Эта величина, обозначаемая как  $\lambda_{max}$ , определяет периодичность распада, поэтому расстояние между образующимися сферическими частицами должно точно совпадать с величиной  $\lambda_{max}$ . В случае, если  $\lambda < \lambda_{min}$  цилиндр устойчив и бесконечно малое возмущение со временем корректируется.

Морфологическая нестабильность, вызванная действием капиллярных сил, изучалась на системах различной геометрии. Николс и Маллинс [2] проанализировали устойчивость бесконечно длинного цилиндра с изотропной поверхностной энергией и обнаружили, что кинетика распада зависит от механизма массопереноса, с помощью которого нарастает возмущение. Если массоперенос осуществляется по механизму поверхностной диффузии, то  $\lambda_{max} = \sqrt{2\lambda_{min}}$ . Если массоперенос осуществляется по механизму объемной диффузии, то  $\lambda_{max} = 2,1 \cdot \lambda_{min}$ . Николс [3] применил результаты этой работы для изучения цилиндра конечной длины с полусферическими концами. Анализ показал, что для формирования из струи более чем одной дискретной сферы, минимальная длина струи должна быть равна  $L_{min} = (7,2/\pi)\lambda_{min}$ , тогда как цилиндры длиной менее  $L_{min}$  будут формировать единую сферу. Стуве и Коледник [4] проанализировали распад длинной цилиндрической поры при массопереносе, осуществляемом по механизму поверхностной диффузии, и определили значение  $\lambda_{max}$ , идентичное значению, полученному Николсом и Маллинсом для случая нарастания возмущения струи за счет действия поверхностной диффузии. Они также оценили время распада цилиндрической поры на дискретные сферические поры. Для случая, когда объем цилиндра остается постоянным (при отсутствии уплотнения), время распада определяется следующим выражением:

$$\tau \approx \frac{kT}{D_s \gamma_{sv}} \left( \frac{\zeta^4}{\zeta^2 - 4\pi^2} \right) \left( \frac{r_0}{\delta} \right)^4 \ln \frac{r_0}{A_0}, \quad (11.1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $D_s$  – коэффициент поверхностной диффузии;  $\gamma_{sv}$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-пар;  $\zeta = \lambda/r_0$ , где  $\lambda$  – длина волны возмущения, а  $r_0$  – начальный радиус цилиндрической поры;  $\delta$  – диаметр атома;  $A_0$  – начальная амплитуда возмущения (рисунок 11.1б). Для заданного радиуса поры  $r_0$  ключевыми факторами, определяющими время  $\tau$ , являются  $D_s$  и отношение  $(r_0/A_0)$ .

Эффекты, осложняющие процесс спекания, возникают, когда непрерывная сетка второй фазы в поликристаллических материалах проходит вдоль тройных стыков зерен. Двугранный угол, характеризующий пересечение второй фазы с границей зерен, оказывает сильное влияние на морфологическую стабильность непрерывной сетки второй фазы [5-8]. Если значение  $\psi$  будет близко к  $180^\circ$ , вторая фаза будет вести себя как цилиндр и распадется, образуя сферы (как это было описано выше при анализе эффекта нестабильности Рэля). По мере уменьшения угла  $\psi$ , значение  $\lambda_{min}$  увеличивается, и вторая фаза становится все более устойчивой к распаду (рисунок 11.2). Значение  $\lambda_{min}$  стремится к бесконечности по мере приближения  $\psi$  к  $60^\circ$ , при котором кривизна второй фазы в тройном стыке исчезает. При таких условиях вторая фаза оказывается устойчивой к возмущениям с любой длиной волны [7].

Морфология и пространственное распределение частиц второй фазы может оказывать существенное влияние на эволюцию микроструктуры и свойства спекаемого материала. По этой причине при проектировании композиционных материалов должны учитываться факторы, оказывающие влияние на морфологическую стабильность протяженной сетки второй фазы. Широкий спектр явлений, связанных с изменением формы получаемого образца из-за действия капиллярных сил, был проанализирован и промоделирован с точки зрения развития неустойчивости Рэлея. Анализ был выполнен для следующих случаев: спекание композитов, содержащих волокна [9]; залечивание трещин, образовавшихся в результате термического удара [10]; залечивание надреза в бикристалле [11]; эволюция поровых каналов, образовавшихся при спекании проволоки [12]; эволюция сферических частиц калия в вольфрамовой проволоке [4].

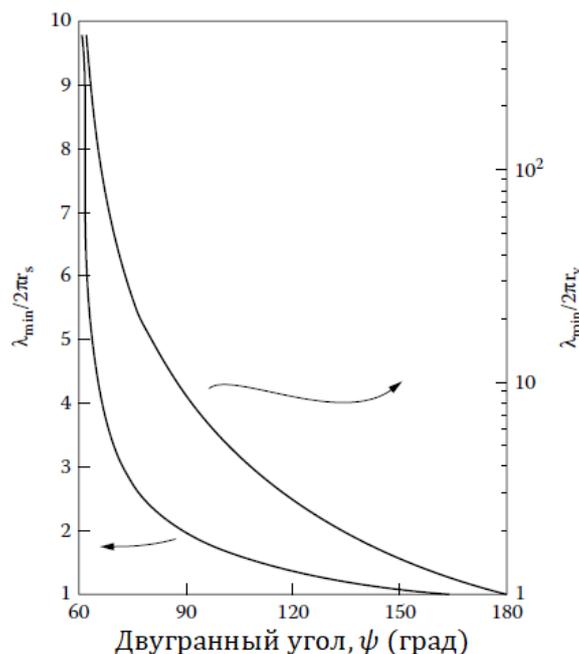


Рисунок 11.2. Зависимость двугранного угла  $\psi$  от  $\lambda_{min}$  — минимальной длины волны возмущения, с которой начинается разрушение цилиндрической поры. Расчет основан на: соответствии объема сферической поры (характеризующейся двугранным углом  $\psi$ ) и объема, приходящегося на единицу длины цилиндрической поры радиуса  $r_v$  (по правой оси); соответствии кривизны поверхности сферической поры (характеризующейся двугранным углом  $\psi$ ) и кривизны поверхности цилиндрической поры радиусом  $r_s$  (по левой оси) [7]

Эффекты морфологической неустойчивости могут проявляться как при твердофазном, так и при жидкофазном спекании. В случае твердофазного спекания переход от промежуточной к конечной стадии спекания подразумевает изменение морфологии порового пространства от непрерывной сетки открытых пор к изолированным (закрытым) порам. Величина двугранного угла обычно довольно большая (порядка  $120^\circ$ ), поэтому непрерывные поровые каналы неустойчивы и склонны к распаду. Для описания механизма перехода от промежуточной стадии спекания к конечной предложено использовать процессы неустойчивости Рэлея, однако доказательств возникновения этих процессов крайне мало. Наиболее убедительным доказательством являются результаты исследования поверхности излома керамики  $MgO$ , полученной горячим прессованием до плотности, соответствующей  $\sim 99\%$  от теоретического значения. Исследование показывает наличие нескольких непрерывных поровых каналов, напоминающих по форме каналы, развивающиеся во время роста морфологического возмущения (рисунок 11.3). Реальные порошковые заготовки содержат поровые каналы с неоднородным поперечным сечением, а значение двугранного угла имеет некоторое

распределение, что оказывает влияние на условия образования закрытых пор и их размер. Поры, обладающие меньшим средним радиусом, большей амплитудой возмущения (см. уравнение (11.1)), и большим двугранным углом на границе зерен закроются быстрее и при меньшей средней плотности, приводя таким образом к развитию неоднородностей микроструктуры спекаемого материала.

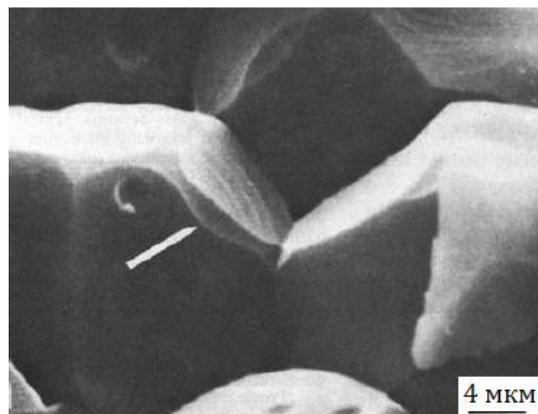


Рисунок 11.3. Сканирующая электронная микрофотография поровых каналов в MgO с четко выраженными морфологическими возмущениями (отмечены стрелкой) [12]

В материалах, полученных жидкофазным спеканием, вдоль границ зерен часто присутствует сплошная стеклообразная фаза. Однако, поскольку жидкофазное спекание требует небольшого двугранного угла (в идеальном случае равного нулю) ожидается, что непрерывная стеклообразная фаза на границах зерен будет устойчивой к распаду и останется непрерывной (связанной).

### 11.3. НЕОДНОРОДНОСТИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СПЕКАНИЕ

Как было показано ранее, структура реальных порошковых заготовок не бывает абсолютно однородной. Характеристики порошка и методы формования порошковых заготовок определяют степень их структурных неоднородностей. К таким неоднородностям относятся вариации плотности упаковки частиц порошка в заготовке, наличие распределения частиц порошка по размерам, наличие распределения пор по размерам. Если порошок содержит примеси, то будет иметь место неоднородность в виде вариации химического состава. Общей чертой таких неоднородностей является то, что в процессе спекания увеличивается область их локализации, а это приводит к снижению скорости уплотнения и развитию крупных пор или трещиноподобных пустот. В этом разделе рассмотрены ключевые аспекты, необходимые для понимания того, какое влияние оказывают неоднородности на процесс спекания, и того, каким образом можно минимизировать это влияние.

#### 11.3.1. Избирательное уплотнение

Наличие структурных неоднородностей приводит к тому, что в процессе спекания различные области порошковой заготовки уплотняются с разными скоростями. Данный процесс называется *избирательным уплотнением*. Области, уплотняющиеся с разной скоростью, взаимодействуют друг с другом, что приводит к развитию *напряжений*. Величина этих напряжений быстро спадает при завершении процесса уплотнения или при охлаждении спекающегося образца до температур, ниже которых процесс уплотнения не происходит, однако часто некоторое остаточное напряжение может сохраняться в образце

и после окончания процесса уплотнения. Развитие таких напряжений при спекании аналогично развитию термических напряжений в материалах, обладающих разным коэффициентом теплового расширения.

Напряжения, вызванные избирательным уплотнением, были проанализированы для модели сферической неоднородности, окруженной однородной матрицей – порошковой засыпкой [13, 14]. Возникающая система напряжений в этом случае аналогична системе термических напряжений сферической частицы, окруженной оболочкой с другим коэффициентом термического расширения. Если усадка неоднородности (например, твердого, плотного агломерата) происходит медленнее, чем усадка окружающей ее матрицы, то в матрице возникают гидростатические напряжения. Эти напряжения имеют знак, противоположный знаку напряжений, вызванных спеканием, и приводят к снижению скорости уплотнения порошковой матрицы (рисунок 11.4а). Возникающие напряжения могут также иметь окружную (тангенциальную) составляющую, способствующую росту линейных размеров дефектов, имеющих в исходной порошковой прессовке, например, трещиноподобных пустот (рисунок 11.4б). Дефекты микроструктуры могут возникать и в случае, когда скорость усадки неоднородности превышает скорость усадки окружающей ее матрицы. При этом поверхность неоднородности может отрываться от матрицы, в результате чего образуется кольцевая полость (рисунок 11.4в). Анализ дефектов, схематически изображенных на рисунках 11.4б и 11.4в, проведен в работе [15].

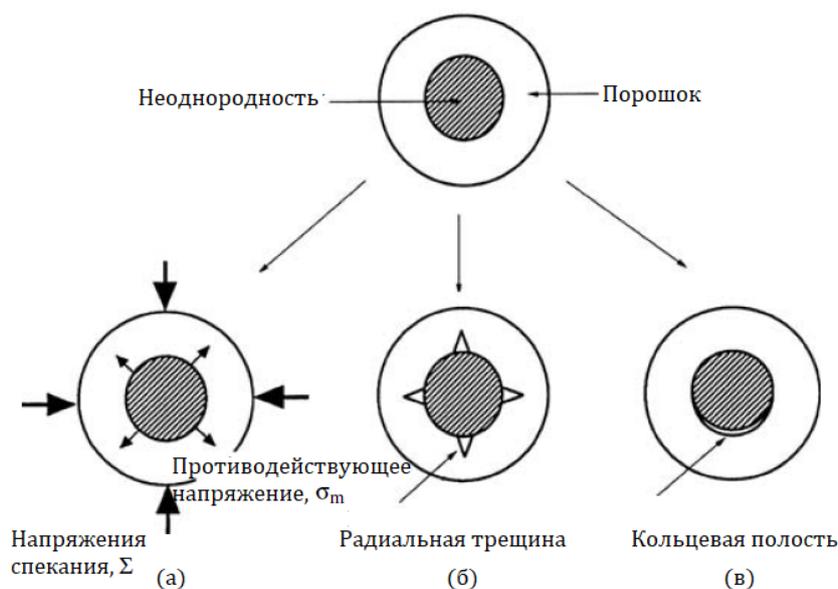


Рисунок 11.4. Схематическое изображение влияния неоднородности, находящейся в порошковой заготовке: (а) низкая скорость усадки неоднородности, возникновение напряжений, (б) низкая скорость усадки неоднородности, рост радиальных дефектов, (в) высокая скорость усадки неоднородности, образование кольцевой полости

Другой тип дефектов, возникающих в результате избирательного уплотнения, наблюдался в нерегулярных двумерных массивах моноразмерных сферических частиц меди [16]. Пример эволюции микроструктуры в таких системах показан на рисунке 11.5. Детальный статистический анализ эволюции структуры показал, что перегруппировка частиц происходит в результате избирательного уплотнения [17]. Области с более высокой скоростью уплотнения вызывают появление растягивающих напряжений, действующих на соседние области с меньшей скоростью уплотнения. Если эти напряжения окажутся превосходящими по величине и противоположными по направлению напряжениям, вызванным спеканием, то поры в этой локальной области будут увеличиваться в размерах, несмотря на общую усадку системы. Из-за более

высокого значения координационного числа для частиц, расположенных в трехмерной системе (по сравнению с двумерной), перемещение частиц более ограничено. Таким образом, перегруппировка частиц при избирательной усадке трехмерной системы будет выражена не так ярко, как в случае двумерной системы.

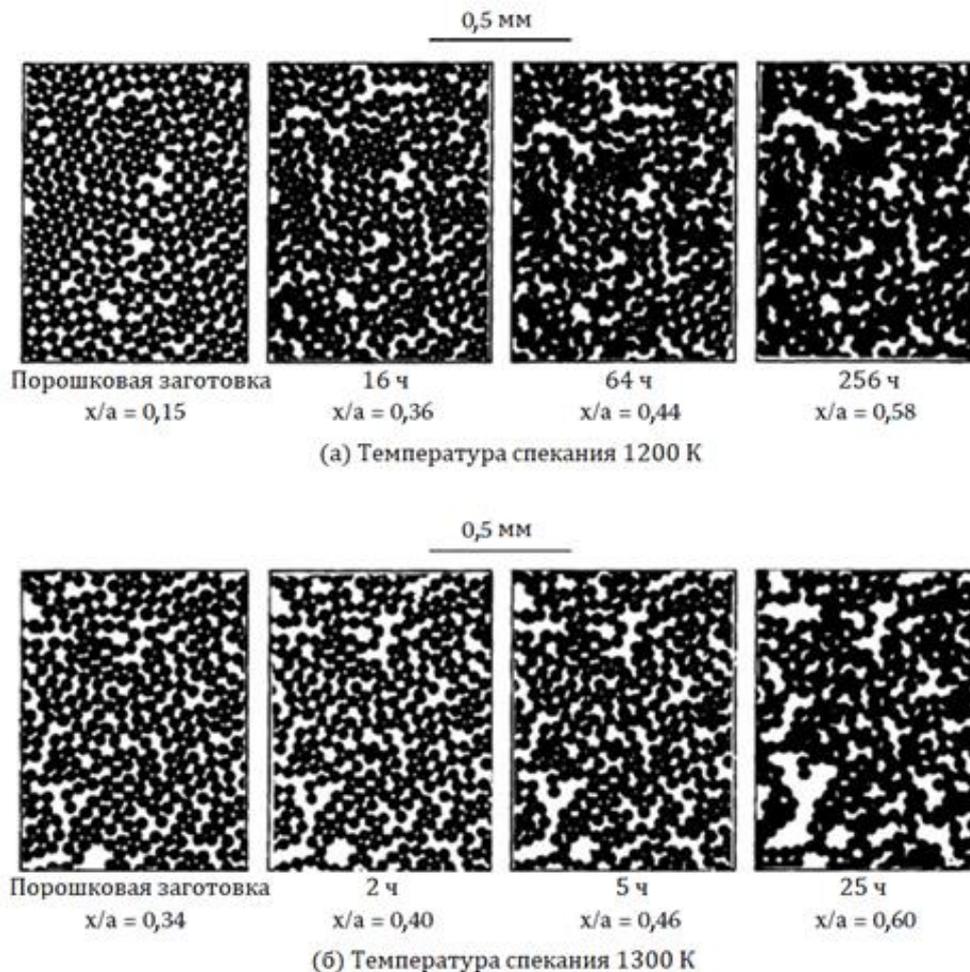


Рисунок 11.5. Эволюция структуры в процессе спекания двух двумерных массивов сферических частиц меди. Показаны две различные начальные плотности, выраженные соотношением  $x/a$ , где  $x$  – радиус перешейка между частицами радиуса  $a$  [16]

### 11.3.2. Контроль неоднородностей

Как следует из рисунков 11.4 и 11.5, избирательное уплотнение может оказывать существенное влияние на общее уплотнение системы и развитие ее микроструктуры. Для того, чтобы минимизировать нежелательные эффекты избирательного уплотнения, необходимо снизить степень неоднородности порошковой заготовки за счет контроля качества порошка и метода его формования. Важными вопросами контроля неоднородностей в порошковой заготовке являются (1) оценка степени неоднородности; (2) методы снижения количества неоднородностей или предотвращения их образования; (3) механизмы устранения структурных неоднородностей.

Оценка степени неоднородности позволяет определить какой уровень неоднородности допустим в том или ином случае. Такая оценка затруднительна и часто является качественной, а не количественной. Оценка степени неоднородности также зависит от масштаба наблюдения (структура кажется более однородной при меньшем увеличении).

Одним из подходов к снижению количества неоднородностей структуры в порошковой заготовке является приложение давления на стадии ее формования (например, за счет использования метода холодного изостатического прессования) или на стадии ее спекания (например, за счет использования метода горячего прессования). Другим подходом является формирование заготовки с порами одинакового размера, причем размер пор должен быть меньше размера частиц порошка (например, за счет использования коллоидных методов). Последний подход продемонстрировал очевидные преимущества, о чем свидетельствуют работы Родса [18], Йе и Сакса [19], в которых исследовалось влияние упаковки частиц порошка в заготовке на ее спекание. Используя порошок  $Al_2O_3$  с узким распределением частиц по размерам Йе и Сакс приготовили порошковые заготовки методом шликерного литья из хорошо стабилизированной (pH 4) и флокулированной суспензии (pH 9). Структура порошковых заготовок приведена на рисунке 11.6. При спекании в одинаковых условиях (1340 °C) заготовка с более однородной структурой и более высокой плотностью упаковки (полученная при pH 4) демонстрировала более высокую скорость уплотнения и достигла большей конечной плотности по сравнению с менее однородной заготовкой (рисунок 11.7).

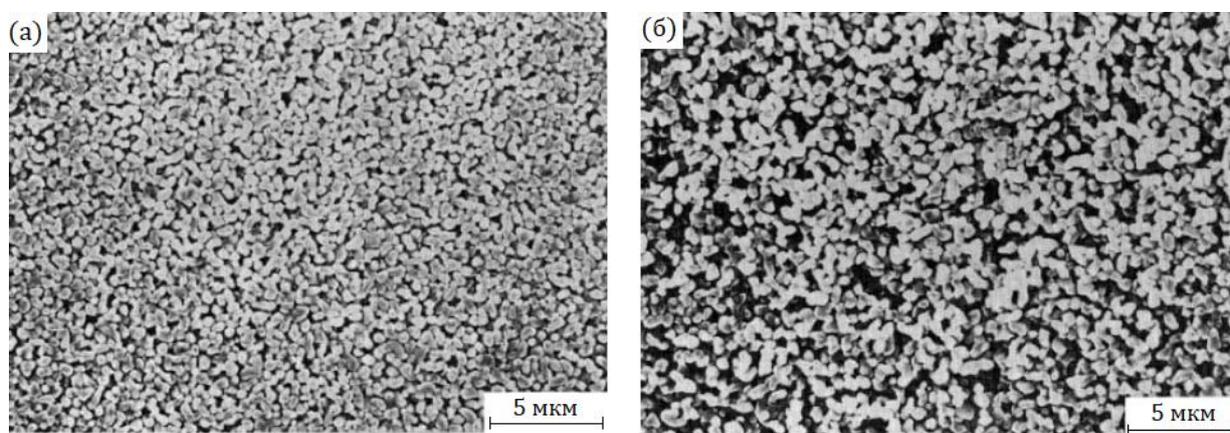


Рисунок 11.6. Фотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии поверхности образцов  $Al_2O_3$ , изготовленных методом шликерного литья из: (а) стабилизированной (pH 4) суспензии, (б) флокулированной (pH 9) суспензии [19]

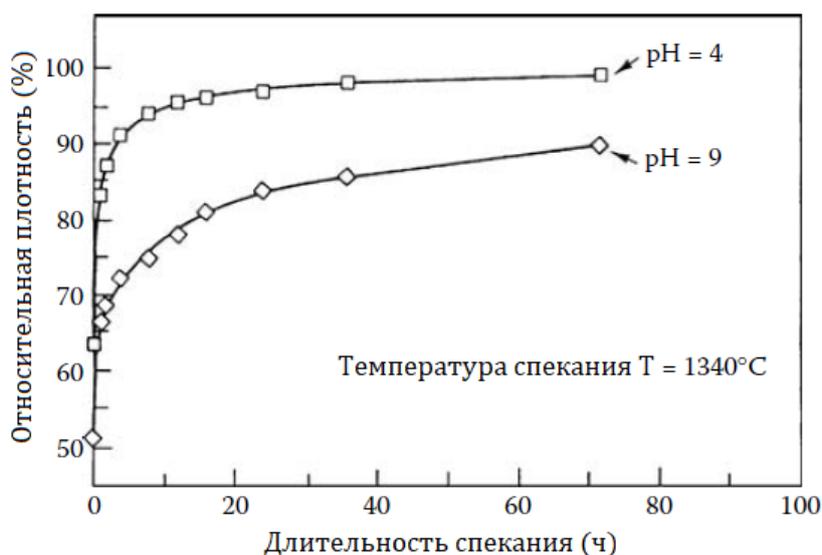


Рисунок 11.7. Зависимость относительной плотности от длительности спекания при температуре 1340 °C для двух образцов, представленных на рисунке 11.6 [19]

### 11.3.3. Устранение неоднородностей

Столкнувшись на практике с проблемой наличия неоднородностей в реальных порошковых заготовках, стоит выяснить: (1) доступны ли в данном случае методы спекания, позволяющие устранить неоднородности; (2) какова величина снижения степени неоднородности при использовании каждого из доступных методов спекания.

Распространенным типом неоднородностей, присутствующих в порошковых заготовках, являются агломераты. Их наличие приводит к появлению вариации плотности и уширению распределения пор по размерам. На одном краю диапазона размеров лежат поры, размер которых превышает размер зерен, что обычно характерно для пор, расположенных между агломератами. Такие поры окружены большим количеством зерен, следовательно, координационное число поры  $N$  (определяемое как число зерен, окружающих пору) велико. На другом краю диапазона размеров лежат небольшие поры с низким координационным числом  $N$ , что характерно для пор, расположенных плотно упакованных областях агломератов. Как было показано в Главе 9, поры с координационным числом  $N$ , превышающим некоторое критическое значение  $N_c$ , будут расти, тогда как поры с  $N < N_c$  будут растворяться. Важный вопрос, связанный с устранением неоднородностей во время спекания, заключается в том, можно ли предотвратить рост больших пор и тем самым не допустить развитие процесса формирования еще более неоднородной структуры?

Если предположить, что в процессе спекания зерна растут быстрее чем поры, то может возникнуть такая ситуация, при которой величина  $N$  для большой поры окажется меньше  $N_c$ , как показано на рисунке 11.8. В этом случае пора начнет растворяться, и процесс формирования неоднородной структуры будет остановлен. Таким образом, процесс нормального роста зерен может быть полезен при спекании порошковых заготовок, содержащих неоднородности, поскольку он приводит к снижению величины  $N$  [20], однако аномального роста зерна все же следует избегать. Также следует принимать во внимание кинетику уплотнения. Рост зерен действительно может приводить к снижению величины  $N$ , однако он также приводит и к существенному снижению скорости уплотнения, в результате чего достижение требуемой плотности может быть затруднено [21].

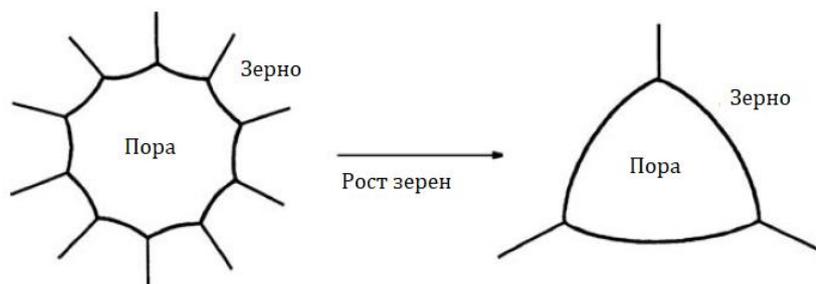


Рисунок 11.8. Схематическое изображение, демонстрирующее снижение координационного числа поры ( $N$ ) в результате нормального роста зерен

Несмотря на то, что значительный рост зерен серьезно осложняет достижение высокой конечной плотности, использование подхода *ограниченного* роста зерен позволяет повысить однородность микроструктуры [22]. На рисунке 11.9 показана эволюция микроструктуры порошковой заготовки из MgO, после спекания при температуре 1250 °С до различной плотности. Исходная заготовка содержит четко идентифицируемые крупные поры в мелкозернистой матрице. По мере спекания, процессы роста зерен и коалесценции пор приводят к тому, что микроструктура становится более однородной. При относительной плотности  $\sim 0,65$  зерна достигают такого размера, при котором становится термодинамически возможен процесс

растворения крупных пор. Начало растворения крупных пор соответствует увеличению наблюдаемой скорости уплотнения прессовки (рисунок 11.10). Скорость уплотнения рассматриваемой системы достаточно высока, и ее снижение, вызванное ростом зерен, не является существенным для улучшения однородности структуры и достижения высокой конечной плотности.

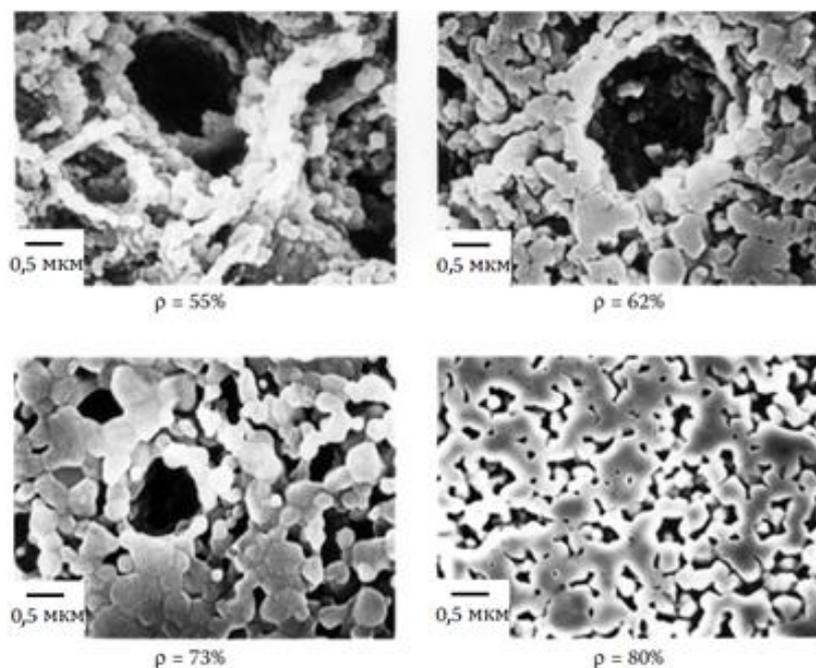


Рисунок 11.9. Эволюция микроструктуры неоднородной порошковой заготовки из MgO, спеченной при температуре 1250 °C до различной плотности. Следует обратить внимание на тенденцию к повышению однородности микроструктуры [22]

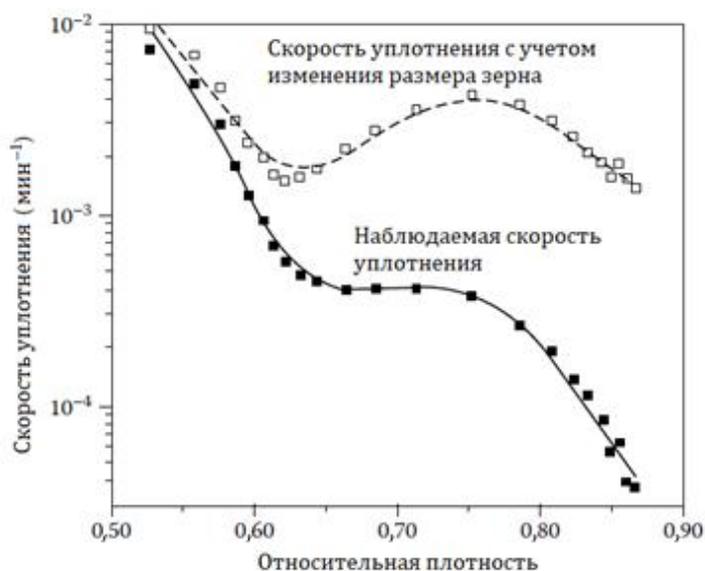


Рисунок 11.10. Логарифмические зависимости наблюдаемой скорости уплотнения ( $\log \dot{\rho}$ ) и скорости уплотнения с учетом изменения размера зерна ( $\log G^2 \dot{\rho} / G_0^2$ ) от относительной плотности ( $\rho$ ) порошковых заготовок, приведенных на рисунке 11.9. После некоторого роста зерен и повышения однородности структуры (наблюдаемых при относительной плотности  $\rho \approx 0,65$ ) крупные поры, изначально присутствующие в порошковой заготовке, растворяются, приводя к увеличению скорости уплотнения [22]

Использование подхода, заключающегося в предварительном укрупнении зерен (т.е. организации ограниченного роста зерен при температурах ниже температуры начала уплотнения), позволяет повысить однородность микроструктуры порошковых заготовок и в процессе последующего спекания улучшить уплотнение и обеспечить контроль микроструктуры. Общий подход к спеканию, состоящему из стадии предварительного укрупнения зерен и последующей стадии спекания, называется *двухстадийным спеканием*<sup>92</sup>. Этот подход был успешно применен для порошковых заготовок из MgO, ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [23, 24]. Например, порошковые заготовки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, предварительно выдержанные в течение 50 часов при температуре 800 °С, имеют гораздо более узкую гистограмму распределения пор по размеру по сравнению с гистограммой распределения пор в исходной порошковой заготовке (рисунок 11.11). Последующее спекание подготовленной таким образом заготовки приводит к получению более однородной структуры с высокой конечной плотностью, меньшим средним размером зерен и узким распределением зерен по размерам (рисунок 11.12).

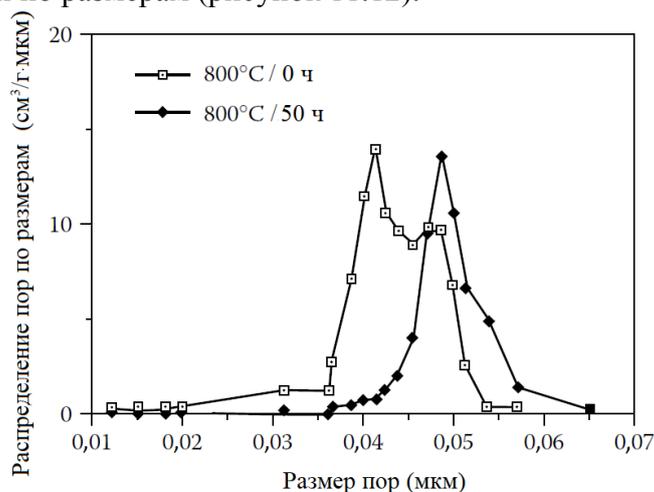


Рисунок 11.11. Гистограмма распределения пор по размерам, полученная ртутной порометрией порошковых заготовок из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нагретых со скоростью 10 °С/мин до температуры 800 °С, и аналогичных заготовок, выдержанных в течение 50 часов при 800 °С [24]

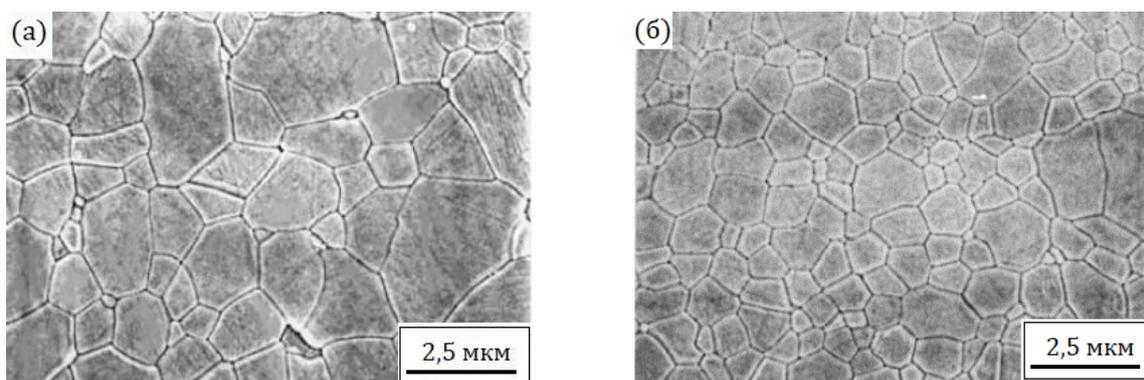


Рисунок 11.12. Сканирующая электронная микроскопия полированной поверхности заготовки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после спекания со скоростью 4 °С/ мин до 1450 °С: (а) обычное свободное спекание (относительная плотность равна 0,98; размер зерна равен 1,5 ± 0,2 мкм) и (б) двухстадийное спекание с предварительным укрупнением зерен (относительная плотность равна 0,99; размер зерен равен 1,2 ± 0,1 мкм)

<sup>92</sup> В иностранной литературе используется термин two-step sintering. Следует помнить, что этим термином также обозначают подход, позволяющий снизить размер зерна на финальной стадии спекания, описанный в классической работе Chen, IW., Wang, XH. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth . Nature 404, 168–171 (2000). <https://doi.org/10.1038/35004548> (прим.ред.)

На этапе предварительного укрупнения зерен, увеличение их размеров и повышение однородности микроструктуры происходит за счет процесса Оствальдовского созревания, контролируемого механизмом поверхностной диффузии, диффузии через газовую фазу или комбинацией этих двух механизмов. Повышение однородности микроструктуры из-за предварительного укрупнения зерен эффективно компенсирует потерю в скорости уплотнения. Образование перешейков между частицами во время предварительной низкотемпературной выдержки повышает механическую прочность заготовки и повышает ее сопротивляемость избирательному уплотнению. Полученная на этапе предварительного спекания комбинация более однородной микроструктуры и повышенной прочности порошковой заготовки обеспечивает ускоренное достижение заданной плотности на последующем этапе спекания.

Другим подходом, обеспечивающим повышение однородности микроструктуры керамик, является спекание заготовок, полученных из порошков с *бимодальным* распределением частиц по размерам [25]. Предполагая, что каждая фракция имеет свою, присущую ей кинетику уплотнения, можно ожидать, что уплотнение всей смеси будет подчиняться простому правилу смесей, то есть будет соответствовать некоторому средневзвешенному от отдельных фракций. Это предположение было подтверждено экспериментально для порошка  $Al_2O_3$ , в котором размер частиц крупной фракции превышал размер частиц мелкой фракции примерно в 10 раз. Следует отметить, что рост зерен наблюдался только в мелкой фракции, в результате чего микроструктура становилась более однородной по сравнению со структурой заготовки из порошка крупной фракции.

Несмотря на то, что укрупнение зерен может быть использовано для повышения однородности микроструктуры заготовки во время спекания, все же наиболее эффективным подходом для решения этой проблемы является подход, основанный на использовании спекающих добавок, образующих твердые растворы с основным материалом. Этот подход будет описан далее в настоящей главе.

#### 11.4. СПЕКАНИЕ В СТЕСНЕННЫХ УСЛОВИЯХ I: ТВЕРДЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ

Любая реальная порошковая система имеет некоторые ограничения. Например, спекание чистого однофазного порошка ограничено наличием неоднородностей, присутствующих в порошковой заготовке (например, агломератов). Тем не менее, термин *спекание в стесненных условиях*<sup>93</sup> обычно используется для описания процесса спекания, при котором ограничения создаются намеренно и являются необходимой особенностью системы. Идентичная порошковая система, в которой отсутствуют ограничения, называется *свободной* или *нестесненной*. По отношению к спекаемой системе ограничения могут быть внутренними или внешними. Внутренние ограничения могут быть рассмотрены на примере спекания композитов, в которых плотные, жесткие включения второй фазы в форме частиц, нитевидных кристаллов, пластинок или непрерывных волокон помещены в матрицу порошка (рисунок 11.13а). Внешние ограничения могут быть рассмотрены на примере спекания тонкой пленки, плотно прилегающей к жесткой подложке (рисунок 11.13б) или на примере спекания многослойных подложек, применяемых в электронике (рисунок 11.13в).

Рассмотрим процесс спекания композитов. Процесс изготовления керамического изделия обычно имеет следующую последовательность: частицы упрочняющей фазы добавляются в порошок основного материала (матрицу), далее из полученной смеси

<sup>93</sup> В иностранной литературе используется термин *constrained sintering* (прим.ред.)

формируется заготовка, которая затем спекается до получения плотного изделия. Ключевым аспектом в достижении необходимой плотности и микроструктуры композита является оказываемое жесткой армирующей фазой влияние на процесс спекания пористой порошковой матрицы. Для простоты рассмотрим модельную систему, в которой упрочняющая фаза состоит из плотных жестких частиц сферической формы, случайно распределенных в мелкозернистой пористой матрице.

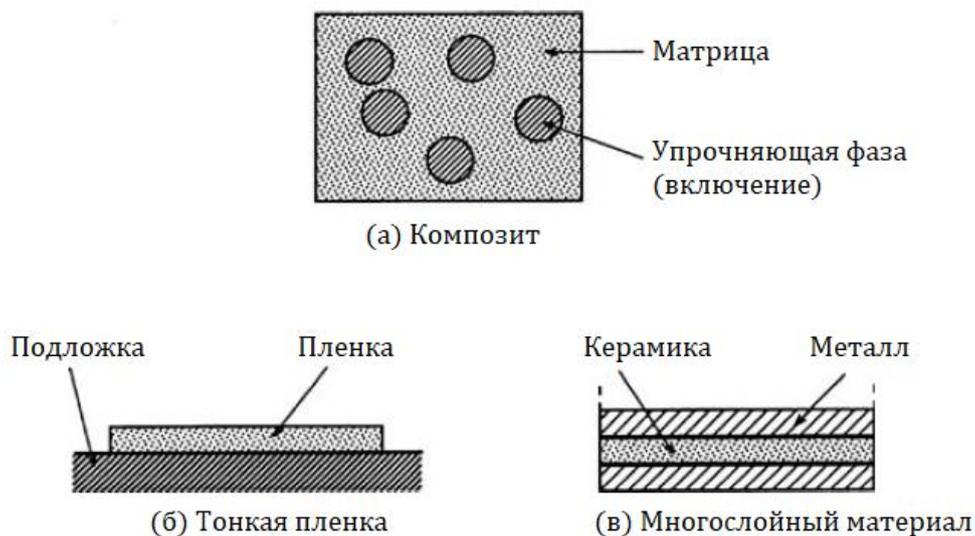


Рисунок 11.13. Примеры спекания в стесненных условиях: (а) композит, в котором частицы второй фазы препятствуют свободному спеканию матрицы из порошкового материала; (б) тонкая пленка, спекание которой в плоскости пленки ограничивается подложкой; (в) многослойный материал, в котором слои спекаются с разной скоростью

#### Объемная доля частиц второй фазы (включений)

Объемная доля включений является ключевым параметром, оказывающим влияние на процесс спекания и получаемые свойства композитов. Объемная доля включений определяется как объем, занимаемый включениями, деленный на общий объем композита (твердое тело + поры). Предположим, что композит состоит из пористой порошковой матрицы (с относительной плотностью  $\rho_m$ ) и жестких, плотных включений (с относительной плотностью  $\rho_i = 1$ ). По мере уплотнения (рисунок 11.14) общий объем порошковой заготовки будет уменьшаться, так что объемная доля включений будет увеличиваться. Значение объемной доли включений  $v_f$  обычно определяется по отношению к композиту, имеющему 100% плотность, так что:

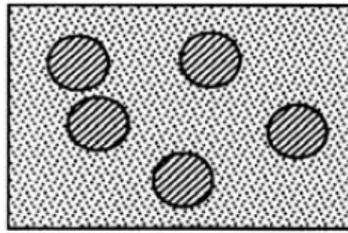
$$v_f + v_{mf} = 1, \quad (11.2)$$

где  $v_{mf}$  – объемная доля матрицы в плотном композите.

Если  $v_i$  – объемная доля включений при относительной плотности матрицы  $\rho_m (<1)$ , то  $v_i$  связано с  $v_f$  следующим соотношением:

$$v_i = \frac{\rho_m}{\rho_m + (1 - v_f)/v_f}. \quad (11.3)$$

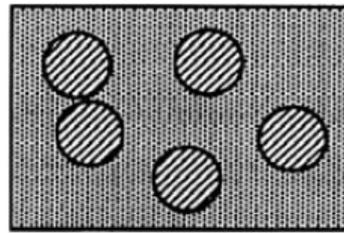
Таким образом, зная  $v_f$  мы можем определить  $v_i$  при любом значении  $\rho_m$ .



Относительная  
плотность матрицы =  $\rho_m$

Объемная доля  
включений =  $v_i$

(а) Пористый композит



Относительная  
плотность матрицы = 1

Объемная доля  
включений =  $v_f$

(б) Плотный композит

Рисунок 11.14. Параметры матрицы и включений при спекании композитов: (а) матрица содержит поры, (б) матрица имеет 100% плотность

### Скорость уплотнения композита и матрицы

При измерении плотности композита определяется общая плотность материала, но во многих случаях требуется отдельное определение плотности матричной фазы. Это необходимо для сравнения кинетики уплотнения свободной матрицы и матрицы, стесненной включениями. Если  $D_c$  и  $D_m$  – абсолютные плотности (т.е. масса/объем) композита и матрицы, соответственно, то с помощью простого геометрического построения можно показать, что:

$$D_m = D_c \frac{(D_{c0} - v_{i0} D_i)}{(D_{c0} - v_{i0} D_c)}, \quad (11.4)$$

где  $D_i$  – плотность включений, а  $D_{c0}$  и  $v_{i0}$  – начальные значения  $D_c$  и  $v_i$  соответственно.

Путем дифференцирования уравнения (11.4) получим:

$$\frac{1}{D_m} \frac{dD_m}{dt} = \frac{1}{D_c} \frac{dD_c}{dt} \left( \frac{D_{c0}}{D_{c0} - v_{i0} D_c} \right). \quad (11.5)$$

Если  $\rho_c$  и  $\rho_m$  – относительные плотности композита и матрицы, соответственно, тогда уравнение 11.5 может быть записано, как

$$\frac{1}{\rho_m} \frac{d\rho_m}{dt} = \frac{1}{\rho_c} \frac{d\rho_c}{dt} \left( \frac{\rho_{c0}}{\rho_{c0} - v_{i0} \rho_c} \right). \quad (11.6)$$

Уравнения 11.5 и 11.6 позволяют оценить скорость уплотнения матрицы по измеренной скорости уплотнения всего композита.

### 11.4.1. Правило смесей

Правило смесей гласит, что скорость уплотнения композита является средневзвешенным значением скоростей уплотнения матрицы и включений; то есть предполагается, что в композите каждая фаза уплотняется так же, как если бы она спекалась отдельно. Для *линейной* скорости уплотнения  $\dot{\epsilon}$ , определяемой как  $1/3$  от *объемной* скорости уплотнения  $(1/\rho) d\rho/dt$ , правило смеси дает:

$$\dot{\varepsilon}_c^{rm} = \dot{\varepsilon}_{fm}(1 - v_i) + \dot{\varepsilon}_i v_i = \dot{\varepsilon}_{fm}(1 - v_i), \quad (11.7)$$

где  $\dot{\varepsilon}_c^{rm}$  – скорость уплотнения композита, рассчитанная по правилу смесей,  $\dot{\varepsilon}_{fm}$  – скорость уплотнения свободной матрицы, а  $\dot{\varepsilon}_i$  – скорость уплотнения включений, принимаемая равной нулю.

Согласно уравнению (11.7) отношение  $\dot{\varepsilon}_c^{rm} / \dot{\varepsilon}_{fm}$  изменяется линейно как  $1 - v_i$ .

При сравнении данных по спеканию керамических матриц с заданным количеством жестких включений с данными, рассчитанными по правилу смесей, обнаруживаются существенные отклонения. Особенно это характерно для матриц из поликристаллических порошков. На рисунке 11.15 приведены данные по спеканию поликристаллического порошка ZnO (размер частиц ~ 0,4 мкм) с различным количеством крупных инертных включений SiC (размер частиц ~ 14 мкм) [26]. Включения существенно осложняют уплотнение композита по сравнению с уплотнением чистого ZnO, а в случае объемной доли включений  $v_i$ , превышающей ~ 20 %, уплотнение практически подавляется. Данные по спеканию порошка натриево-известкового стекла (размер частиц ~ 4 мкм), содержащего крупные инертные включения SiC (размер частиц ~ 35 мкм) приведены на рисунке 11.16 [27]. Как видно из рисунка 11.16, влияние включений на уплотнение порошка аморфных частиц стекла выражено гораздо слабее, по сравнению с порошком поликристаллических частиц ZnO.

Данные, приведенные на рисунках 11.15 и 11.16, могут быть использованы для построения зависимости скорости усадки от величины объемной доли включений и последующего сравнения полученных значений со значениями, рассчитанными по правилу смесей. Процедура построения заключается в подборе параметров уравнения  $D_m(t)$ , при которых график зависимости  $D_m(t)$  совпадает с экспериментальной кривой, и последующем дифференцировании  $D_m(t)$  с определением скорости уплотнения в заданный момент времени  $t$ . Результаты сравнения приведены на рисунке 11.17. Существенные отклонения экспериментально найденной скорости усадки от скорости усадки, рассчитанной по правилу смесей, наблюдаются для композита с матрицей ZnO уже при  $v_i \sim 3-6$  об.%. Композит со стеклянной матрицей демонстрирует хорошее совпадение скоростей усадки при  $v_i$  менее ~ 20 об.%, однако, с увеличением значения  $v_i$  отклонения становятся все более значительными.

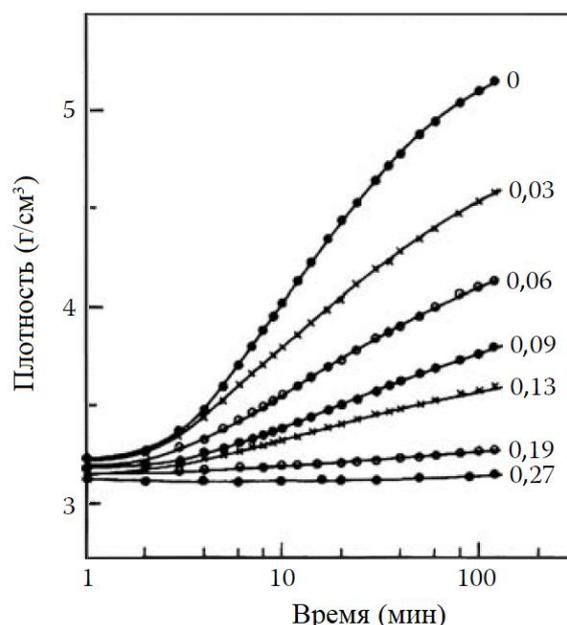


Рисунок 11.15. Зависимость плотности от времени спекания при 700 °С для поликристаллического порошка ZnO, содержащего различные объемные доли жестких включений SiC [26]

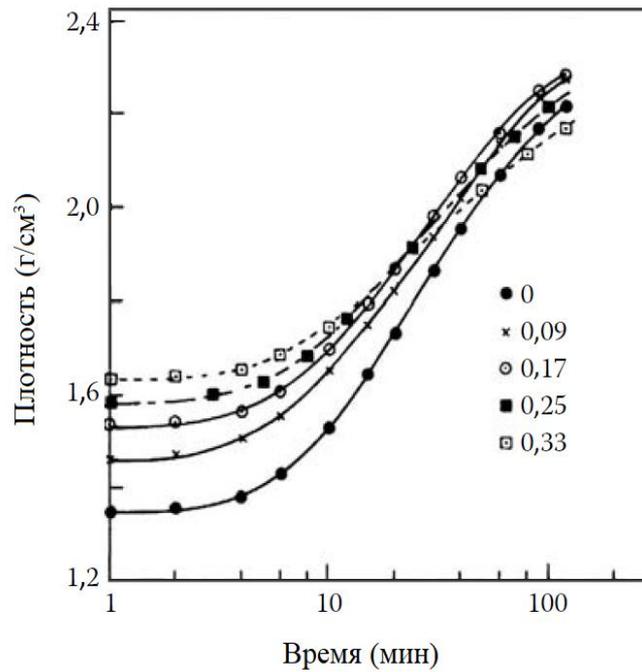


Рисунок 11.16. Зависимость плотности от времени спекания при 600°C для порошка натриево-известкового стекла, содержащего различные объемные доли жестких включений SiC [27]



Рисунок 11.17. Сравнение данных спекания композитов, представленных на рисунках 11.15 и 11.16, с данными, рассчитанными по правилу смесей. Графики зависимости  $\dot{\epsilon}_c / \dot{\epsilon}_{fm}$  от объемной доли включений. Обратите внимание на сильное отклонение данных для матрицы ZnO от значения, рассчитанного по правилу смесей (даже при довольно небольшой доле включений)

Из-за существенного отклонения экспериментальных значений от расчетных, можно утверждать, что правило смеси не работает, поскольку имеет ряд упрощений. Например, оно игнорирует следующие ключевые факторы:

1. Избирательное уплотнение, вызванное наличием включений в матрице, может приводить к появлению *напряжений*. В случае, если напряжения окажутся достаточно

большими, они могут снизить скорость уплотнения и вызвать появление дефектов микроструктуры.

2. В процессе спекания частицы включений будут взаимодействовать друг с другом и в конечном итоге при некотором критическом значении  $v_i$  будет наблюдаться *перколяция*, то есть будет образована непрерывная сетка частиц. Формирование сетки будет препятствовать уплотнению, и, если сетка достаточно жесткая, уплотнение может полностью прекратиться.

Проанализируем влияние указанных факторов на значение скорости усадки, определяемое по правилу смесей. Отметим также, что наличие включений может нарушить упаковку частиц матричной фазы в областях, граничащих с включениями, и это нарушение плотности упаковки также может препятствовать уплотнению, особенно в случае поликристаллических матриц.

## 11.4.2. Напряжения, возникающие при спекании

### 11.4.2.1. Модель композитной сферы

Для определения напряжений, возникающих во время спекания, рассмотрим приведенную ниже геометрическую модель композита. Для описания композита, содержащего равномерно распределенные включения, обычно используется модель *композитной сферы*<sup>94</sup>, в которой ядро представляет собой включение, а оболочка представляет собой пористую матрицу. Как показано на рисунке 11.18, композит, содержащий объемную долю включений  $v_i$ , может быть представлен в виде набора композитных сфер, каждая из которых имеет объемную долю ядра  $v_i$ . Рассмотрим далее одну композитную сферу, полагая, что свойства такой сферы будут отражать свойства всего композита. Когда размер включения намного превышает размер частиц матрицы (что справедливо для большинства реальных композитов), матрицу можно рассматривать как сплошную среду. В этом случае для описания состояния матрицы можно использовать феноменологические уравнения, пренебрегая рассмотрением ее микроструктуры.

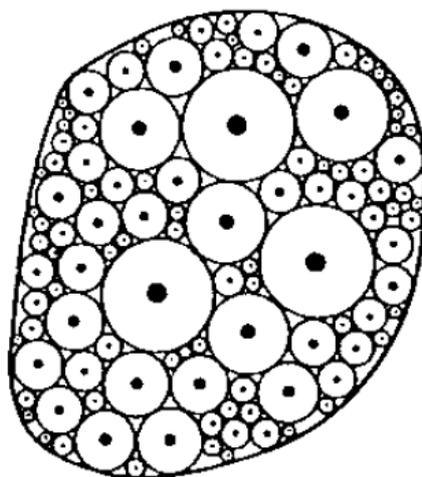


Рисунок 11.18. Модель композитной сферы. Композит, содержащий сферические включения, представляется набором композитных сфер (изображение приведено в разрезе). Ядро каждой сферы является включением, и внешний радиус оболочки выбирается таким образом, чтобы каждая сфера имела такую же объемную долю включения, как и весь композит

<sup>94</sup> Частный случай полидисперсной модели [Hashin Z. The elastic moduli of heterogeneous materials // J. Appl. Mech., 1962, v. 29, p. 143] (прим.ред.)

### 11.4.2.2. Компоненты напряжения

При спекании и усадке наличие оболочки (матрицы), расположенной вокруг ядра (включения), приводит к появлению: (1) сжимающих напряжений внутри ядра, и (2) сжимающих радиальных (нормальных) и растягивающих касательных (тангенциальных) напряжений внутри оболочки [28]. Если  $\sigma_r$ ,  $\sigma_\theta$  и  $\sigma_\phi$  – компоненты тензора напряжения в сферических координатах (рисунок 11.19), то во включении все три компоненты напряжения равны:

$$\sigma_{ri} = \sigma_{\theta i} = \sigma_{\phi i} = \sigma_i, \quad (11.8)^{95}$$

где  $\sigma_i$  – среднее (гидростатическое) напряжение во включении.

Следовательно, включение находится под действием чисто гидростатических напряжений. Согласно условию, при котором сжимающие напряжения и деформации являются отрицательными величинами,  $\sigma_i$  имеет отрицательное значение.

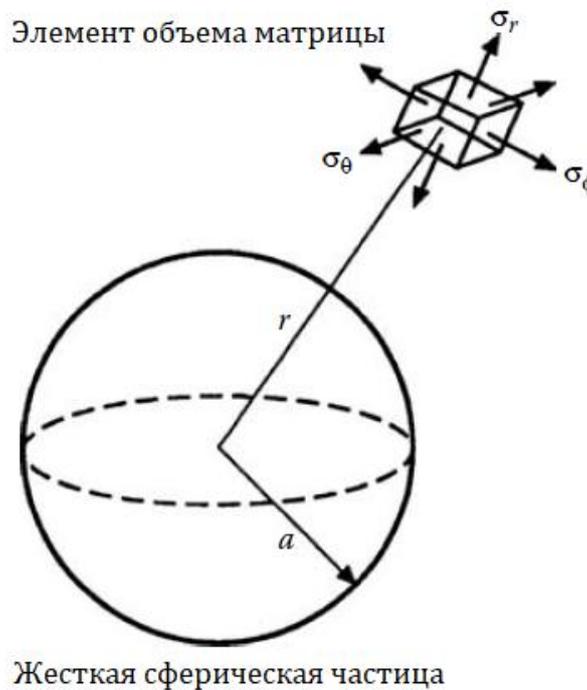


Рисунок 11.19. Компоненты напряжений в элементе объема матрицы, расположенного на расстоянии  $r$  от центра композитной сферы. Радиус включения равен  $a$ , внешний радиус оболочки (матрицы) равен  $b$

Напряжения в матрице определяются следующими выражениями:

$$\sigma_{rm} = -\frac{v_i \sigma_i}{(1 - v_i)} \left(1 - \frac{b^3}{r^3}\right), \quad (11.9)$$

$$\sigma_{\theta m} = \sigma_{\phi m} = -\frac{v_i \sigma_i}{(1 - v_i)} \left(1 + \frac{b^3}{r^3}\right), \quad (11.10)$$

<sup>95</sup> Более правильной записью уравнения (11.8) является:  $\sigma_r^i = \sigma_\theta^i = \sigma_\phi^i = \sigma_h^i$ , где  $\sigma_h^i$  – среднее (гидростатическое) напряжение во включении (прим.ред.)

где  $a$  и  $b$  – внутренний и внешний радиус композитной сферы, соответственно, а  $v_i$  – объемная доля включений, определяемая выражением (11.11).

$$v_i = \frac{a^3}{b^3}. \quad (11.11)$$

Напряжения в матрице имеют максимальные величину на границе раздела включение-матрица ( $r = a$ ) и уменьшаются пропорционально  $1/r^3$ . Если  $\sigma_{rm}(a)$  – радиальное напряжение, а  $\sigma_{\theta m}(a)$  – окружное (тангенциальное) напряжение в матрице на границе раздела, то из уравнений (11.9) – (11.11) можно получить следующие равенства:

$$\sigma_{rm}(a) = \sigma_i, \quad (11.12)$$

$$\sigma_{\theta m}(a) = -\sigma_i \frac{1 + 2v_i}{2(1 - v_i)}. \quad (11.13)$$

Среднее (гидростатическое) напряжение в матрице равно:

$$\sigma_m = \frac{1}{3}(\sigma_{rm} + \sigma_{\theta m} + \sigma_{\phi m}) = -\sigma_i \left( \frac{v_i}{1 - v_i} \right). \quad (11.14)$$

Согласно этому уравнению, среднее (гидростатическое) напряжение в матрице является однородным, т.е. не зависит от  $r$ . Кроме того, матрица испытывает как гидростатические, так и касательные напряжения. Поскольку напряжение  $\sigma_i$  является сжимающим (отрицательным), то  $\sigma_m$  является растягивающим (положительным) и противодействует сжимающему напряжению, вызванному спеканием. Из-за этого противодействия напряжению, вызванному спеканием,  $\sigma_m$  часто называют *обратным напряжением*<sup>96</sup>.

#### 11.4.2.3. Влияние напряжений на спекание

На скорость уплотнения матрицы влияет гидростатическая составляющая напряжения. Для свободной матрицы скорость линейного уплотнения (или скорость деформации) может быть записана согласно уравнению (8.116):

$$\dot{\epsilon}_{fm} = \frac{\Sigma}{K_m}, \quad (11.15)$$

где  $\Sigma$  – напряжение, вызванное спеканием, а  $K_m$  – уплотнение или объемная вязкость. Обе характеристики  $\dot{\epsilon}_{fm}$  и  $\Sigma$  являются отрицательными величинами.

Скорость линейного уплотнения матричной фазы композита имеет следующий вид:

$$\dot{\epsilon}_m = \frac{\Sigma + \sigma_m}{K_m} = \frac{1}{K_m} \left[ \Sigma - \sigma_i \left( \frac{v_i}{1 - v_i} \right) \right]. \quad (11.16)$$

Обратное напряжение  $\sigma_m$  противодействует  $\Sigma$ , что снижает степень уплотнения матрицы. Тангенциальное напряжение растяжения  $\sigma_{\theta m}$  может влиять на рост радиальных трещин в матрице (см. рисунок 11.4б). Согласно уравнению (11.16), если бы напряжения, возникающие при спекании, являлись единственным существенным фактором, то важные

<sup>96</sup> В иностранной литературе используется термин backstress (прим.ред.)

эффекты спекания определялись бы значением  $\sigma_i$ . Следовательно, расчет  $\sigma_i$  является важной частью многих методов анализа спекания.

#### 11.4.2.4. Расчет напряжений, возникающих при спекании.

##### Расчет скоростей деформации

Напряжения при спекании возникают, когда скорость усадки одной области спекающегося образца (например, матрицы) отличается от скорости усадки другой области (например, включения). Вязкое течение (или ползучесть) будет стремиться снять возникающие напряжения, следовательно, для расчета величины напряжений требуется зависящее от времени *вязкоупругое* решение, в котором реакция материала на напряжение будет выражена упругой деформацией и зависящей от времени деформацией, вызванной вязким течением. Однако величина упругой деформации намного меньше величин деформаций, наблюдаемых во время спекания. Таким образом, деформации при спекании практически полностью вызваны вязким течением. Следовательно, поскольку нет необходимости в использовании вязкоупругого решения, реакцию пористого спекаемого материала на приложенную нагрузку можно рассматривать только как *вязкую*.

Вязкоупругие модели [14, 29], разработанные для описания процесса спекания материалов, содержащих жесткие включения, предсказывают большие значения обратных напряжений, и напряжений, возникающих на границе раздела фаз. Величина  $\sigma_i$  может достигать 100  $\Sigma$ . В моделях предполагается, что материалы демонстрируют *линейное* вязкоупругое поведение, и поэтому для расчета зависящих от времени напряжений и скоростей деформации из упругих решений используется *вязкоупругая аналогия* [30, 31]. Однако в работе [32] Бордиа и Шерер указали на неадекватность применения вязкоупругой аналогии к спекаемым материалам, поскольку они часто не отражают линейного вязкоупругого поведения. Шерер разработал модель [33], основанную на чисто вязкой реакции спекаемого материала на возникающие напряжения. В этой модели расчет зависящих от времени напряжений и скоростей деформации значительно упрощается за счет использования *упруго-вязкой аналогии*, когда уравнения для зависимой от времени вязкой реакции находятся из уравнений для упругого решения [30]. Ниже показано, что модель Шерера предсказывает относительно небольшие обратные напряжения.

#### 11.4.2.5. Модель Шерера для спекания систем с жесткими включениями

Первым этапом расчета является выбор определяющего уравнения, связывающего приложенные напряжения и результирующую деформацию. Поведение упругого материала описывается двумя упругими постоянными, такими как модуль сдвига  $G$  и модуль объемной упругости  $K$ . Уравнение для изотропного линейного упругого твердого тела имеет вид [28]:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_f + \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)], \quad (11.17a)$$

$$\varepsilon_y = \varepsilon_f + \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)], \quad (11.17b)$$

$$\varepsilon_z = \varepsilon_f + \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)], \quad (11.17b)$$

где  $\varepsilon_x$ ,  $\varepsilon_y$  и  $\varepsilon_z$  – компоненты тензора деформаций, а  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  и  $\sigma_z$  – компоненты тензора напряжений;  $E$  – модуль Юнга;  $\nu$  – коэффициент Пуассона; и  $\varepsilon_f$  – свободная деформация, т.е. деформация, которая возникла бы в отсутствие локальных напряжений.

Модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  представляют собой другую пару упругих постоянных, которые связаны с  $G$  и  $K$  следующими соотношениями:

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}, \quad K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}. \quad (11.18)$$

Для изотропного, линейно вязкого, несжимаемого материала определяющее уравнение легко получить из уравнения (11.17) путем использования упруго-вязкой аналогии: деформация заменяется скоростью деформации,  $E$  заменяется сдвиговой вязкостью  $\eta$ , и  $\nu$  принимается равной  $1/2$  (для несжимаемого материала), что дает (для направления  $x$ ) следующее выражение:

$$\dot{\varepsilon}_x = \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{3\eta} \left[ \sigma_x - \frac{1}{2}(\sigma_y + \sigma_z) \right], \quad (11.19)$$

где точка над  $\varepsilon$  обозначает производную по времени.

Для учета сжимаемости пор в пористом материале уравнение (11.19) необходимо записать в виде:

$$\dot{\varepsilon}_x = \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_m} \left[ \sigma_x - \nu_m(\sigma_y + \sigma_z) \right], \quad (11.20)$$

где  $E_m$  – одноосная вязкость матрицы, которая изменяется от 0 до  $3\eta$  при изменении относительной плотности матрицы  $\rho_m$  от 0 до 1, а  $\nu_m$  – коэффициент Пуассона матрицы, который изменяется от 0 до  $1/2$  при изменении  $\rho_m$  от 0 до 1. Когда  $\rho_m$  приближается к 1, уравнение (11.20) становится идентичным уравнению (11.19).

По аналогии с формулой (11.18) сдвиговая вязкость  $G_m$  и объемная вязкость  $K_m$  связаны следующими соотношениями:

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}, \quad K_m = \frac{E_m}{3(1 - 2\nu_m)}. \quad (11.21)$$

Анализ уравнений (11.20) и (11.21) показывает, что решения для спекаемого материала получаются из решений для упругого материала (уравнения (11.17) и (11.18)), заменой величин  $G$  и  $K$  на  $G_m$  и  $K_m$ , соответственно, а также заменой деформации скоростями деформации.

Для модели композитной сферы проблема несоответствия скоростей усадки ядра и матрицы при спекании аналогична проблеме несоответствия их теплового расширения. Принимая упругое решение для задачи о термическом напряжении и используя упруго-вязкую аналогию для преобразования его в зависящее от времени решение задачи спекания, получим следующие уравнения, описывающие напряжения и скорости деформации:

$$\sigma_i = (1 - \nu_i) K_{cs} \dot{\varepsilon}_{fm}, \quad (11.22)$$

$$\sigma_{rm} = \left[ \left( \frac{a}{r} \right)^3 - \nu_i \right] K_{cs} \dot{\varepsilon}_{fm}, \quad (11.23)$$

$$\sigma_{\theta m} = - \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{a}{r} \right)^3 + \nu_i \right] K_{cs} \dot{\varepsilon}_{fm}, \quad (11.24)$$

где  $a$  – внутренний радиус композитной сферы,  $v_i$  – объемная доля включений, а  $K_{cs}$  определяется выражением (11.25).

$$K_{cs} = \frac{1}{1/(4G_m) + v_i/(3K_m)}. \quad (11.25)$$

Скорость свободной деформации (т. е. скорость линейного уплотнения) определяется следующим выражением:

$$\dot{\epsilon}_{fm} = \frac{1}{3} \left( \frac{\Sigma}{K_m} \right). \quad (11.26)$$

Гидростатическое обратное напряжение может быть рассчитано по формулам (11.22), (11.25) и (11.26):

$$\frac{\sigma_m}{\Sigma} = - \frac{v_i}{v_i + 3 K_m/4G_m}. \quad (11.27)$$

Согласно этому уравнению, при приближении  $v_i$  к нулю,  $\sigma_m$  также будет стремиться к нулю. Кроме того, так как  $K_m$  и  $G_m$  положительны, значение  $\sigma_m$  всегда будет меньше  $\Sigma$ .

Напряжения, возникающие в частицах включений, можно сравнить с напряжением спекания при использовании уравнений (11.22), (11.25) и (11.26):

$$\frac{\sigma_i}{\Sigma} = \frac{1 - v_i}{v_i + 3 K_m/4G_m}. \quad (11.28)$$

Используя уравнение (11.21) при условии, что  $v_i \rightarrow 0$  получим выражение, описывающее напряжение в изолированном включении:

$$\frac{\sigma_i}{\Sigma} = \frac{2(1 - v_m)}{1 + v_m}. \quad (11.29)$$

Это уравнение показывает, что  $\sigma_i/\Sigma$  может быть больше 2 только при  $v_m < 0$ . Отрицательные значения коэффициента Пуассона не наблюдались экспериментально, поэтому абсолютное максимальное значение  $\sigma_i$ , предсказанное моделью Шерера, равно  $2\Sigma$ . Максимальные напряжения в матрице возникают на границе раздела между матрицей и включением. Радиальное напряжение  $\sigma_{rm}(a) = \sigma_i$ , поэтому предполагается также, что оно будет меньше  $2\Sigma$ . Тангенциальное напряжение может быть найдено из выражений (11.24) – (11.26):

$$\frac{\sigma_{\theta m}(a)}{\Sigma} = - \frac{1/2 + v_i}{v_i + 3 K_m/4G_m}. \quad (11.30)$$

При  $v_i \rightarrow 0$  уравнение (11.30) принимает вид:

$$\frac{\sigma_{\theta m}(a)}{\Sigma} = - \frac{1 - 2v_m}{1 + v_m}. \quad (11.31)$$

Это уравнение показывает, что величина  $\sigma_{\theta m}(a)$  не может превышать  $\Sigma$  при  $v_m > 0$ , поэтому анализ Шерера предсказывает напряжения, величина которых значительно меньше напряжений, рассчитанных с помощью вязкоупругих моделей.

С помощью модели Шерера также можно оценить влияние возникающих при спекании напряжений на скорость уплотнения композита. В этом случае оценка линейной скорости уплотнения композита имеет вид:

$$\dot{\varepsilon}_c = \frac{(1 - v_i)K_{cs}\dot{\varepsilon}_{fm}}{4G_m}. \quad (11.32)$$

Другим способом представления найденной зависимости (11.32) является рассмотрение скорости уплотнения композита через правило смесей. Используя выражения (11.7), (11.25) и (11.32) получим:

$$\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_c^{rm}} = \frac{1}{1 + v_i(4G_m/3K_m)}. \quad (11.33)$$

Поскольку знаменатель всегда больше 1, уравнение (11.33) показывает, что скорость линейного уплотнения ниже скорости, предсказанной правилом смесей. Из уравнения (11.21) отношение  $4G_m/3K_m$  может быть представлено как:

$$\frac{4G_m}{3K_m} = \frac{2(1 - 2v_m)}{1 + v_m}. \quad (11.34)$$

Максимальное значение этого отношения равно 2 при  $v_m = 0$ , следовательно, для  $v_m$  менее  $\sim 0,1$  отклонение рассчитанной скорости уплотнения композита от правила смесей составит не более 10%.

Шерер также рассмотрел *самосогласованную модель*, в которой микроскопическая область матрицы рассматривается как островок спекающегося материала, находящийся в уплотняющемся с меньшей скоростью континууме [34]. Различие в скоростях спекания вызывает напряжения, оказывающие влияния на скорость уплотнения каждой локальной области. Шерером было установлено, что уравнения для самосогласованной модели отличаются от уравнений модели композитной сферы только тем, что сдвиговая вязкость матрицы  $G_m$  заменяется сдвиговой вязкостью композита  $G_c$ . Используя выражение (11.33) с соответствующей заменой получим выражение для самосогласованной модели:

$$\frac{\dot{\varepsilon}_c}{\dot{\varepsilon}_c^{rm}} = \frac{1}{1 + v_i(4G_c/3K_m)}. \quad (11.35)$$

Аппроксимация  $G_c$  может быть получена из уравнения Хашина-Штрикмана [35], которое для вязкой матрицы имеет вид

$$G_c = G_m \left[ 1 + \frac{15}{2} \left( \frac{v_i}{1 - v_i} \right) \left( \frac{1 - v_m}{4 - 5v_m} \right) \right]. \quad (11.36)$$

В случае спекания композита по механизму вязкого течения (когда матрицей композита является стеклообразная фаза), можно получить явные выражения для модулей и коэффициента Пуассона [36]. Коэффициент Пуассона в хорошем приближении определяется следующим выражением:

$$v_m = \frac{1}{2} \left( \frac{\rho_m}{3 - 2\rho_m} \right)^{1/2}, \quad (11.37)$$

где  $\rho_m$  – относительная плотность матрицы.

Одноосная вязкость (вязкость в условиях одноосной деформации) определяется следующим выражением:

$$E_m = \frac{3\eta\rho_m}{3 - 2\rho_m}, \quad (11.38)$$

где  $\eta$  – вязкость стеклообразной фазы.

При использовании уравнений (11.34) и (11.37), отношение  $4G_m/3K_m$  может быть выражено через относительную плотность матрицы и затем подставлено в уравнения (11.28), (11.29) и (11.35) для расчета напряжений и скоростей уплотнения для модели композитной сферы. Для самосогласованной модели, величина  $G_c$  может быть найдена из уравнения (11.36), и аналогичные подстановки позволяют найти напряжения и скорости деформации. На рисунке 11.20 приведены значения  $\dot{\epsilon}_c/\dot{\epsilon}_c^{rm}$  в зависимости от относительной плотности матрицы  $\rho_m$  для модели композитной сферы и самосогласованной модели. При значениях  $v_i$  менее  $\sim 20$  об.% модели дают приблизительно равные оценки. Отклонения наблюдаются при более высоких значениях  $v_i$ . При значениях  $v_i$  менее  $\sim 10$ – $15$  об.% отношение  $\dot{\epsilon}_c/\dot{\epsilon}_c^{rm}$  близко к 1, и, следовательно, достаточно точно выполняется правило смесей.

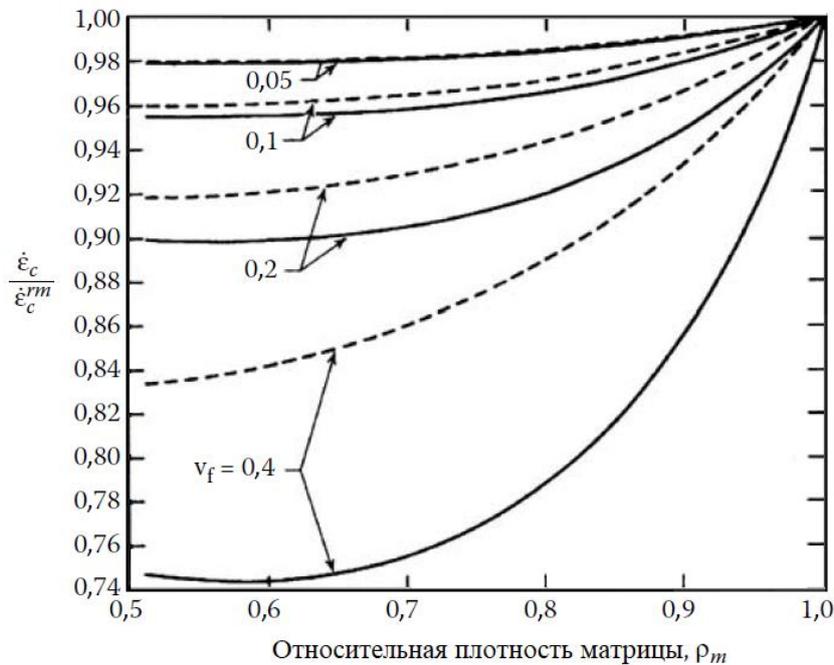


Рисунок 11.20. Зависимость отношения линейной скорости деформации, рассчитанной с помощью модели Шерера, к скорости деформации, рассчитанной по правилу смесей (уравнение 11.7) от относительной плотности матрицы при различных значениях объемной доли включений  $v_f$ . Пунктирные линии – модель композитной сферы (уравнение 11.33), сплошные линии – самосогласованная модель (уравнение 11.35) [33]

Сопоставление данных, рассчитанных методом Шерера, с экспериментальными данными, приведенными на рисунке 11.16 для композитов с аморфной матрицей, показывает их хорошее согласование при значениях  $v_i$  не превышающих  $\sim 15$  об.%. Однако при более высоких значениях  $v_i$  (рисунок 11.21) метод Шерера не позволяет в достаточной мере оценить влияние включений. Для композитов с поликристаллической матрицей соответствие эксперимента и теории становится еще менее удовлетворительным. Описанные результаты сопоставления указывают на то, что в снижение скорости спекания вносят вклад и другие факторы.

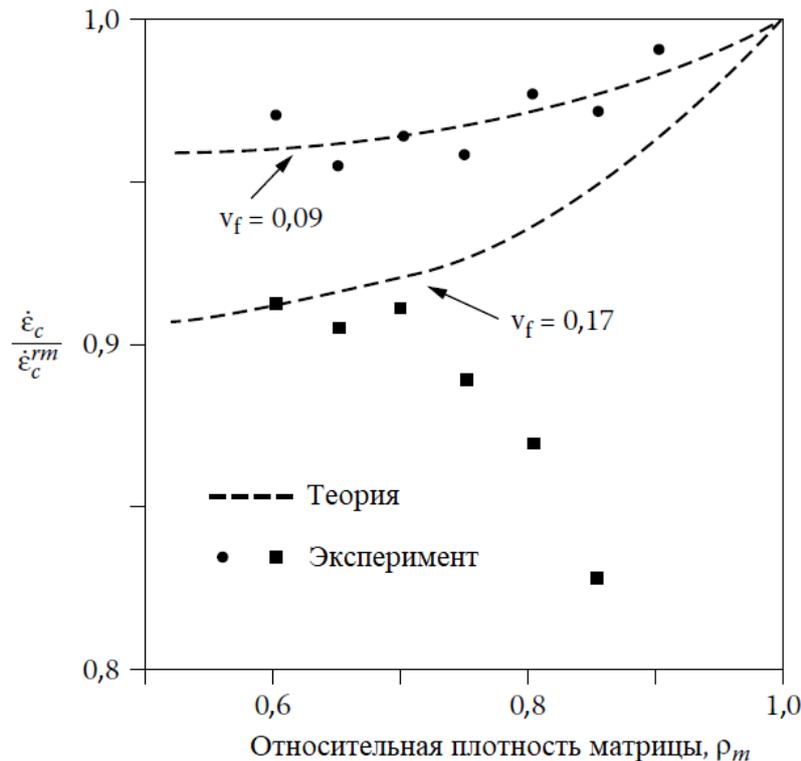


Рисунок 11.21. Сравнение экспериментальных данных по спеканию композитов с аморфной матрицей (приведенных на рисунке 11.16), с расчетами по модели Шерера для спекания в присутствии жестких включений (уравнение 11.35). Зависимость отношения линейной скорости деформации, рассчитанной с помощью модели Шерера, к скорости деформации, рассчитанной по правилу смесей, от относительной плотности матрицы  $\rho_m$  при различных значениях объемной доли включений  $v_f$ . Следует обратить внимание на расхождения, начинающиеся при  $\rho_m = 0,75$  для композита с  $v_f = 0,17$  [27]

### 11.4.3. Перколяция и формирование непрерывной сетки включений

По мере увеличения объемной доли включений возникает момент, при котором включений становится настолько много, что, соприкасаясь, они образуют непрерывную сетку, распространяющуюся по всему объему образца. Момент, при котором включения впервые образуют такую непрерывную сетку, называется порогом перколяции.

Формирование непрерывной сетки включений имеет важные последствия как для процесса спекания, так и для других свойств системы. Если включения являются электропроводящими, то при образовании непрерывной сетки включений такая композитная структура может проводить электрический ток (рисунок 11.22). Если контакты между включениями являются жесткими, структура композита будет обладать механической жесткостью. Это обстоятельство является важным для процесса спекания, поскольку повышенная жесткость структуры будет приводить к замедлению спекания или полному его прекращению. Рассмотренные выше модели не учитывали образование непрерывной сетки включений.

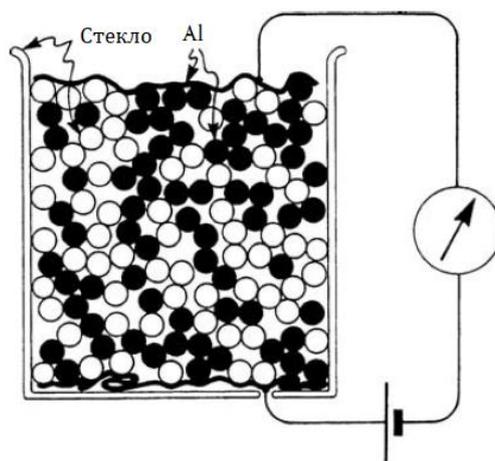


Рисунок 11.22. Схематическое изображение перколяции для смеси алюминиевых и стеклянных шаров. При достижении алюминиевыми шарами порога перколяции, система становится электропроводной [37]

#### 11.4.3.1. Понятие перколяции

Эффект перколяции был подробно рассмотрен Залленом [37]. Суть эффекта проиллюстрирована на рисунке 11.23 с использованием двумерной треугольной решетки [38]. При случайном заполнении узлов, по мере увеличения их числа, будут формироваться кластеры все большего и большего размера. В конце концов, один из этих кластеров, называемый *перколяционным кластером* или *охватывающим кластером*, становится достаточно большим для того, чтобы простирается на всю решетку. Доля узлов, которая должна быть заполнена до появления перколяционного кластера, называется *порогом перколяции*  $p_c$ .

Порог перколяции зависит от геометрической формы элемента решетки и размеров решетки. Для двумерной треугольной решетки, приведенной на рисунке 11.23, порог перколяции достигается при заполнении половины узлов, т.е.  $p_c = 0,5$ , тогда как для квадратной двумерной решетки  $p_c = 0,593$ , а для кубической  $p_c = 0,311$ . Спексающую порошковую систему некорректно описывать решеткой с какой-то определенной формой элемента, тем не менее перколяция возникает при определенной объемной доле (или поверхностной доле для двумерного случая) одного из компонент системы без формирования решетки. Для трехмерного композита порог перколяции достигается при объемной доле частиц второй фазы, равной  $\sim 16\%$  без формирования какой бы то ни было решетки из этих частиц.

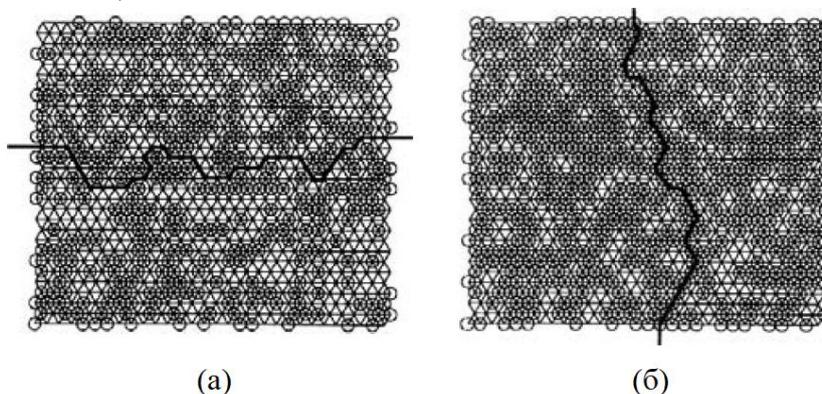


Рисунок 11.23. Перколяция на двумерной треугольной решетке. При заполнении 40% узлов, ни один кластер частиц не проходит через всю решетку, как показано жирной линией на рисунке (а). При заполнении 50% узлов появляется «охватывающий кластер», проходящий через всю решетку – жирная линия на рисунке (б) [38]

Если, например, стеклянные шары смешать с алюминиевыми шарами, как показано на рисунке 11.22, то такая структура станет электропроводящей, когда доля алюминиевых шаров составит 16 об.%. То есть если стеклянные и алюминиевые шары имеют одинаковый размер, то порог перколяции будет достигнут при доле алюминиевых шаров, равной  $\sim 0,27$ . Это связано с тем, что частицы занимают  $\sim 64\%$  от общего объема структуры ( $64\%$  – плотность плотной случайной упаковки), а объемная доля алюминиевых шаров должна равняться  $\sim 0,16$  (т.е.  $\sim 0,27 \times 0,64$ ). Если стеклянные и алюминиевые шары одного размера разместить случайным образом в простой кубической решетке, то порог перколяции будет наблюдаться когда доля алюминиевых шаров составит  $\sim 0,311$ , потому что плотность упаковки для простой кубической решетки составляет 0,52 и  $0,52 \times 0,311$  примерно равно 0,16. Значение порога перколяции, равное 0,16 справедливо для равноосных частиц, расположенных случайным образом. Это значение будет меняться, если частицы склонны к образованию агломератов или если между частицами действуют силы отталкивания. В случае несферических частиц значение  $p_c$  также зависит от соотношения линейных размеров частиц и их ориентации. Оно уменьшается с увеличением соотношения линейных размеров, но увеличивается, если вытянутые частицы принимают преимущественную ориентацию.

#### 11.4.3.2. Влияние перколяции на спекание

Изменение жесткости композита за счет перколяции существенно влияет на кинетику спекания. Если частицы второй фазы в процессе спекания при соприкосновении друг с другом образуют связи, то вблизи порога перколяции жесткость композита резко возрастает, и скорость спекания соответственно снижается. Если доля включений в композите ниже порога перколяции, то при спекании будут формироваться большие кластеры включений, оказывающие влияние на локальные области спекающегося материала.

Результаты, приведенные на рисунке 11.16, показывают, что уплотнение композитов возможно и при объемной доле включений, превышающей порог перколяции ( $\sim 16$  об.%). Некоторые реальные составы композитов с содержанием включений, значительно превышающим порог перколяции, могут быть спечены практически до теоретической плотности. Причина в том, что включения в таких композитах не образуют связей друг с другом и не образуют жесткой непрерывной сетки. Во многих случаях, особенно в случаях систем с аморфными матрицами и систем со значительным количеством жидкой фазы, при температуре спекания стеклообразная или жидкая фаза смачивают поверхность включений, создавая между ними смазывающий слой. При наличии жидкой фазы в области контакта включение-включение, стадия спекания, на которой система становится достаточно жесткой (называемая *порогом жесткости*), наступает при содержании включений, значительно превышающем порог перколяции.

Подводя итог, можно сказать, что существенное влияние на спекание оказывает характер взаимодействия между включениями. Если включения при контакте образуют прочные связи (например, если они не смачиваются матрицей) или зацепляются (например, из-за шероховатой поверхности), скорость уплотнения будет существенно снижаться вблизи порога перколяции. С другой стороны, если между включениями существует смазывающий слой, то более высокое содержание включений не будет приводить к существенному снижению скорости уплотнения.

#### 11.4.3.3. Численное моделирование

Численное моделирование может быть чрезвычайно полезным при изучении влияния взаимодействия частиц второй фазы на кинетику спекания композитов. Это продемонстрировали Шерер и Ягота [38-40], использовавшие метод конечных элементов

для моделирования спекания вязких матриц, содержащих жесткие включения. В трехмерной упаковке сферических частиц случайно выбранные частицы назначаются включениями, а остальные – частицами матричного компонента с тем же размером и поверхностным натяжением, что и включения. Как показано на рисунке 11.24, такой композит содержит три типа контактов: включение-включение (в-в), матрица-матрица (м-м) и включение-матрица (в-м). Установлено, что результаты моделирования методом конечных элементов зависят от (1) характера образующейся связи между включениями и (2) отношения вязкости включений к вязкости частиц матрицы, обозначаемого как  $N$ .

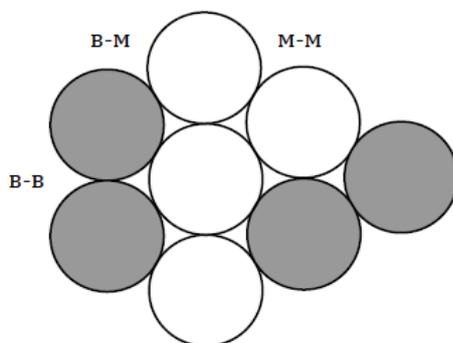


Рисунок 11.24. Контакты между включениями (заштрихованные сферы) и частицами матрицы (белые сферы) [39]

Результаты моделирования методом конечных элементов, представленные в виде зависимости отношения  $4G_c/3K_m$  от объемной доли включений, приведены на рисунке 11.25 для композита, состоящего из жестких включений ( $N = 10^6$ ), образующих прочные связи включение-включение, и смоченных областей контактов включение-матрица. Вблизи порога перколяции вязкость резко возрастает в  $\sim 10^6$  раз (это значение вязкости характерно для материала включений). Также для сравнения, на рисунке 11.25 приведены результаты расчетов, выполненных с использованием двух других описанных ранее моделей: модели Хашина-Штрикмана (уравнение (11.36)) и самосогласованной модели. Эти модели не учитывают быстрое увеличение вязкости вблизи порога перколяции. Они действительно показывают быстрое увеличение вязкости (подобное тому, что наблюдается при достижении порога перколяции), но это увеличение появляется при слишком большой объемной доле частиц второй фазы.

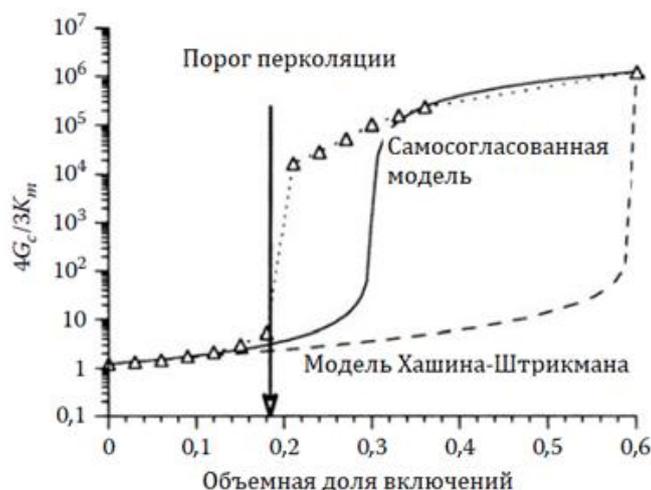


Рисунок 11.25. Отношение сдвиговой вязкости композита  $G_c$  к объемной вязкости матрицы  $K_m$ , как функция объемной доли включений (объемная доля в 0,6 раза больше численной доли). Расчет, выполненный методом конечных элементов (символы  $\Delta$ ), по самосогласованной модели (сплошная линия) и по нижней границе модели Хашина-Штрикмана (пунктирная линия) [39]

#### 11.4.4. Факторы, оказывающие влияние на спекание керамических композитов

Если принять во внимание эффекты, связанные с появлением при спекании напряжений и эффекты, связанные с образованием непрерывной сетки включений, то существующие модели, по-видимому, обеспечивают достаточно хорошее описание процесса спекания по механизму вязкого течения в присутствии жестких частиц второй фазы. Описание оказывается менее удовлетворительным в случае поликристаллических матриц с жесткими включениями. Наиболее вероятные причины такого разногласия теории и эксперимента заключаются в том, что упаковка частиц матрицы вблизи включений нарушена, и, что более важно, образование жесткой сетки включений тормозит процесс уплотнения.

Основываясь на наблюдениях эволюции микроструктуры керамических композитов  $Al_2O_3$ , содержащих включения  $ZrO_2$ , и численном анализе напряжений, возникающих из-за избирательного уплотнения между матрицей и включениями, Сюдре и др. [41a-41c] предложили модель, объясняющую значительное замедление спекания поликристаллических матриц, содержащих жесткие включения. На рисунке 11.26 приведено схематическое изображение важных характеристик модели. Поле напряжений, вызванное избирательным уплотнением, приводит к преждевременному уплотнению определенных областей, расположенных между включениями, в результате чего в этих областях раньше начинается рост зерен (рисунок 11.26а). Для группы включений (рисунок 11.26б) преждевременное уплотнение и связанный с ним рост зерен приводят к развитию плотного кольца, препятствующего уплотнению, поэтому существенное снижение скорости уплотнения может иметь место даже при наличии слабой, не связанной сетки частиц второй фазы (при низкой объемной доле).

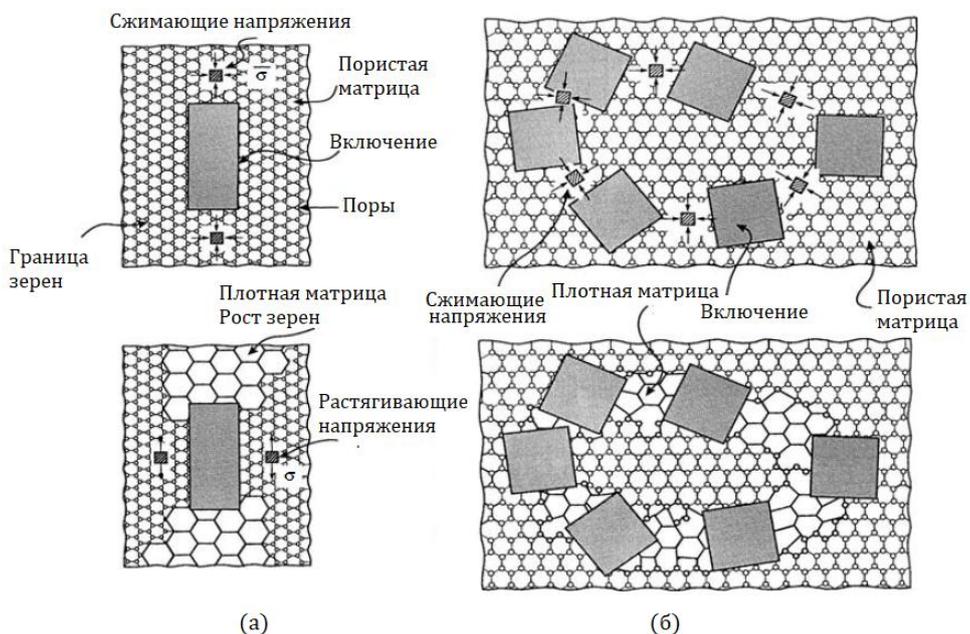


Рисунок 11.26. Схематическое изображение последовательности событий, приводящих к замедлению спекания и разрушению композита, содержащего: (а) единичное включение, (б) группу включений [41a-41c]

Важность эффекта образования непрерывной сетки включений и появления неоднородностей упаковки была продемонстрирована Капольнеком и Де Йонгхе [42], а также Ху и Рахаманом [43] в экспериментах по спеканию композитных порошков, представляющих собой частицы включений с равномерно нанесенной на них матричной фазой. В

экспериментах Ху и Рахамана композиты, состоящие из поликристаллической матрицы ZnO и инертных жестких включений  $ZrO_2$ , были получены двумя различными методами. В одном методе частицы матрицы и включений смешивались механически в шаровой мельнице, а в другом – отдельные частицы включения  $ZrO_2$  были покрыты порошком ZnO заданной толщины путем химического осаждения из раствора. Механически смешанный порошок и порошок с нанесенным покрытием компактировали и спекали в идентичных условиях. На рисунке 11.27 для порошков, полученных двумя описанными выше методами, приведено схематическое изображение распределения включений в матрице. Важной особенностью порошка с покрытием являлось то, что включения в нем были отделены друг от друга слоем матрицы, что сводило к минимуму образование непрерывной сетки, а также то, что каждое включение было окружено однородным слоем матрицы, так что неоднородность упаковки частиц порошка матрицы вблизи включения была существенно снижена. Кинетика уплотнения порошка с покрытием близка к кинетике уплотнения не содержащего включений (*неупрочненного*) ZnO, и, как показано на рисунке 11.28, в значительной мере отличается от кинетики спекания механически смешанного порошка. В композитах, полученных из порошков с покрытием, также обнаружена и более плотная упаковка частиц матричной фазы в областях, непосредственно окружающих включения [43]. Путем существенного сокращения числа препятствующих спеканию обстоятельств за счет использования порошков с покрытием, методом свободного спекания были получены плотные композиты, содержащие 35-40 об.% включений в виде частиц, нитевидных кристаллов или пластинок (рисунок 11.29).

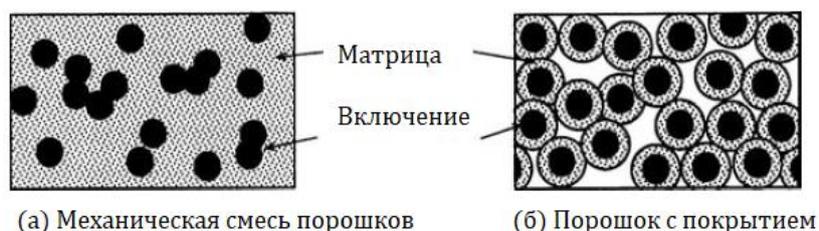


Рисунок 11.27. Схематическое изображение распределения включений в композитах, полученных из: (а) механической смеси порошков включений и матрицы, полученной в шаровой мельнице, и (б) порошка, состоящего из частиц включений с покрытием, нанесенным методом химического осаждения. Поперечное сечение

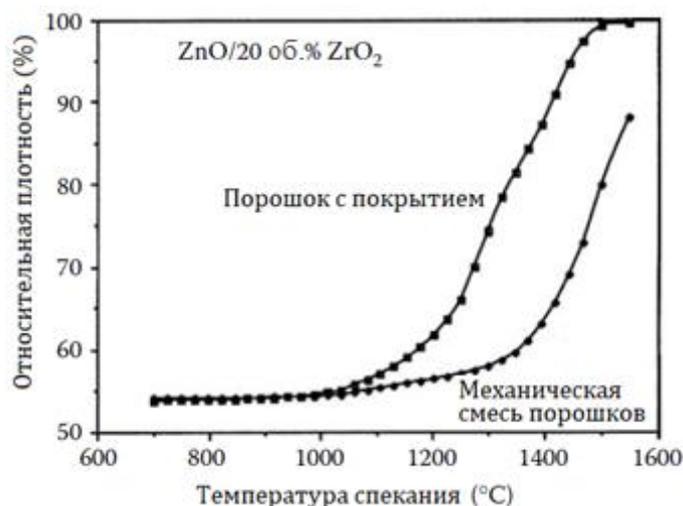


Рисунок 11.28. Зависимость относительной плотности от температуры при спекании с постоянной скоростью нагрева (5 °C/ мин) для композитов, полученных из механически перемешанных порошков и порошков с покрытием. Композиты состояли из матрицы ZnO и включений – 20 об.%  $ZrO_2$ . Обратите внимание на то, что композит, полученный из порошка с покрытием имеет более высокую плотность [43]

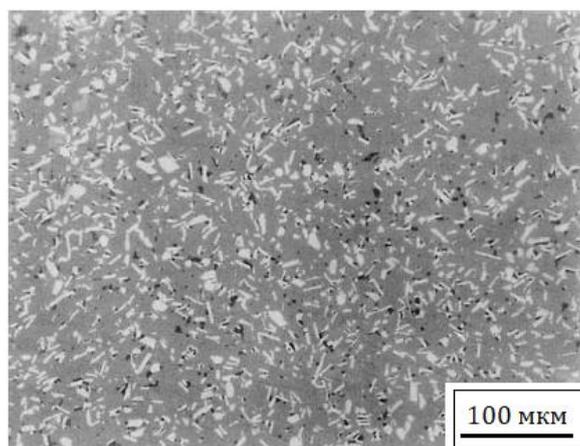


Рисунок 11.29. Оптическая микрофотография полированной поверхности композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 20 \text{ об.}\% \text{ SiC}$ , полученного свободным спеканием покрытых порошков, показывающая довольно равномерное распределение пластинок SiC (светлая фаза) в плотной матрице (темная фаза). Черные участки представляют собой поры, некоторые из которых возникают в результате вырывания пластинок SiC с поверхности образца при полировке

## 11.5. СПЕКАНИЕ В СТЕСНЕННЫХ УСЛОВИЯХ II: ПЛОТНО ПРИЛЕГАЮЩИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ И МНОГОСЛОЙНЫЕ ПЛЕНКИ

Множество приложений, особенно в области электронной и оптической промышленности требуют нанесения на подложку пористых тонких пленок такими методами, как литье, распыление, погружение или центрифугирование. После этого пленки высушиваются и спекаются для получения необходимой микроструктуры. Обычно пленка плотно прилегает к подложке и толщины пленки недостаточно для того, чтобы вызвать деформацию подложки, поэтому подложку можно считать жесткой. Если во время спекания пленка остается плотно прилегающей к подложке и не растрескивается, то усадка в плоскости подложки является стесненной, в результате чего как в пленке, так и в подложке возникают напряжения. Вдали от краев образца вся усадка происходит в направлении, перпендикулярном плоскости пленки (рисунок 11.30). Напряжение в пленке – это, по сути, растягивающее напряжение, поддерживающее согласованную деформацию с подложкой и одновременно вызывающее в пленке ползучесть. Оно аналогично напряжению, возникающему при спекании многослойного изделия и вызванному несоответствием коэффициентов теплового расширения слоев [44]. По сравнению со спеканием свободной (нестесненной) пленки напряжения, возникающие в результате ограничения пленки подложкой, снижают скорость уплотнения и могут приводить к росту дефектов.

### 11.5.1. Модели, описывающее спекание тонких пленок в стесненных условиях

Модели спекания тонких плотно прилегающих пленок в стесненных условиях были разработаны Бордиа и Раджем [45] и Шерером и Гарино [46]. Обе модели рассматривают пленку как однородный континуум. Модель Бордиа и Раджа имеет несколько несоответствий, по своей природе аналогичных тем, что были изложены выше при описании вязкоупругих моделей спекания композитов с жесткими включениями. Шерер и Гарино предположили, что скорость спекания пленки может быть описана с помощью

уравнения состояния для пористого вязкого тела. По аналогии с уравнением (11.20), скорость спекания по ортогональным направлениям  $x$ ,  $y$  и  $z$  (см. рисунок 11.30) может быть записана в виде:

$$\dot{\varepsilon}_x = \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_x - \nu_p(\sigma_y + \sigma_z)], \quad (11.39a)$$

$$\dot{\varepsilon}_y = \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_y - \nu_p(\sigma_x + \sigma_z)], \quad (11.39б)$$

$$\dot{\varepsilon}_z = \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} [\sigma_z - \nu_p(\sigma_x + \sigma_y)], \quad (11.39в)$$

где  $\dot{\varepsilon}_x$ ,  $\dot{\varepsilon}_y$ ,  $\dot{\varepsilon}_z$  и  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  – линейные скорости уплотнения и напряжения в направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно;  $\dot{\varepsilon}_f$  – линейная скорость уплотнения свободной (незакрепленной) пленки;  $E_p$  – вязкость в условиях одноосного напряжения; и  $\nu_p$  – коэффициент Пуассона пористой пленки.

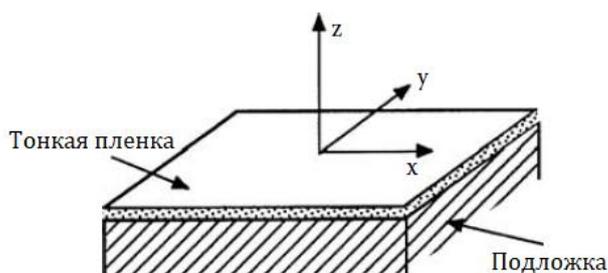


Рисунок 11.30. Геометрия тонкой пленки, плотно прилегающей к жесткой подложке. В плоскости пленки (плоскость  $xy$ ) усадки не происходит; вся усадка происходит в направлении, перпендикулярном плоскости пленки (направление  $z$ )

Как было отмечено ранее, уравнение (11.39) не основано на какой-либо микроструктурной модели, но, несмотря на это, модель может быть полезна для определения величин  $\dot{\varepsilon}_f$ ,  $E_p$  и  $\nu_p$ . Поскольку деформации пленки в направлениях  $x$  и  $y$  нет, то  $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$ . Также нет ограничения в направлении  $z$ , так что  $\sigma_z = 0$ . Если принять, что  $\sigma_x = \sigma_y = \sigma$ , уравнение (11.39) приобретает следующий вид:

$$\sigma = -\frac{E_p \dot{\varepsilon}_f}{1 - \nu_p}, \quad (11.40)$$

и

$$\dot{\varepsilon}_z = \left( \frac{1 + \nu_p}{1 - \nu_p} \right) \dot{\varepsilon}_f. \quad (11.41)$$

Объемная скорость уплотнения определяется следующим выражением:

$$\frac{\dot{\rho}}{\rho} = -\frac{\dot{V}}{V} = \dot{\varepsilon}_x + \dot{\varepsilon}_y + \dot{\varepsilon}_z, \quad (11.42)$$

где  $\rho$  – относительная плотность,  $V$  – объем (точка обозначает производную по времени).

Используя уравнение (11.41) и полагая, что  $\dot{\epsilon}_x + \dot{\epsilon}_y = 0$ , найдем скорость уплотнения стесненной пленки:

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_c = - \left[ \frac{1 + v_p}{3(1 - v_p)} \right] 3\dot{\epsilon}_f. \quad (11.43)$$

Поскольку скорость уплотнения нестесненной пленки определяется выражением (11.44), функция  $v_p$  в квадратных скобках уравнения (11.43) представляет собой величину, на которую скорость уплотнения пленки замедляется из-за подложки.

$$\left(\frac{\dot{\rho}}{\rho}\right)_u = -3\dot{\epsilon}_f. \quad (11.44)$$

Для аморфных пленок, в которых спекание происходит за счет вязкого течения, значения  $E_p$ ,  $\dot{\epsilon}_f$  и  $v_p$  могут быть найдены из цилиндрической модели Шерера, описанной в Главе 8 [36]. Установлено, что функция  $v_p$  в квадратных скобках уравнения (11.43) всегда  $< 1$  при  $\rho < 1$ , следовательно, спекание пленки в стесненных условиях будет происходить медленнее, чем спекание свободной пленки. Результат интегрирования может быть представлен в виде зависимости относительной плотности от безразмерного времени (рисунок 11.31). При спекании от заданной начальной плотности  $\rho_0$  до некоторой конечной плотности стесненной пленке требуется времени больше, чем свободной пленке из того же материала. Например, при  $\rho_0 = 0,5$  стесненной пленке требуется на  $\sim 25\%$  больше времени для достижения теоретической плотности, чем свободной пленке.

Величина напряжений, возникающих в пленке во время спекания, может быть найдена по формуле (11.40) и из уравнений для  $E_p$ ,  $\dot{\epsilon}_f$  и  $v_p$ :

$$\sigma = \frac{\gamma_{sv}}{l_0 \rho_0^{1/3}} f(\rho), \quad (11.45)$$

где  $\gamma_{sv}$  – поверхностное натяжение,  $l_0$  – длина элементарной ячейки цилиндрической модели Шерера (см. рисунок 8.15),  $\rho_0$  – начальная плотность, а  $f(\rho)$  – функция плотности пленки, достигающая максимума  $\sim 1$  при  $\rho \approx 0,81$ . Таким образом, максимальное напряжение составляет:

$$\sigma_{max} = \frac{\gamma_{sv}}{l_0 \rho_0^{1/3}}. \quad (11.46)$$

Для полимерного силикагеля, полученного гидролизом тетраэтоксид кремния,  $\gamma_{sv} \approx 0,25$  Дж/м<sup>2</sup>,  $l_0 \approx 10$  нм и  $\rho_0 \approx 0,5$ , так что  $\sigma_{max} \approx 30$  МПа. Найденное значение  $\sigma_{max}$  имеет тот же порядок, что и напряжения, используемые при горячем прессовании (но по своей природе оно является растягивающим). Если пленка недостаточно прочная для того, чтобы выдержать такие растягивающие напряжения, она будет растрескиваться. Для коллоидного силикагеля соответствующие значения  $\gamma_{sv} \approx 0,25$  Дж/м<sup>2</sup>,  $l_0 \approx 100$  нм и  $\rho_0 \approx 0,25$ , так что  $\sigma_{max} \approx 3$  МПа, то есть максимальное напряжение значительно ниже.

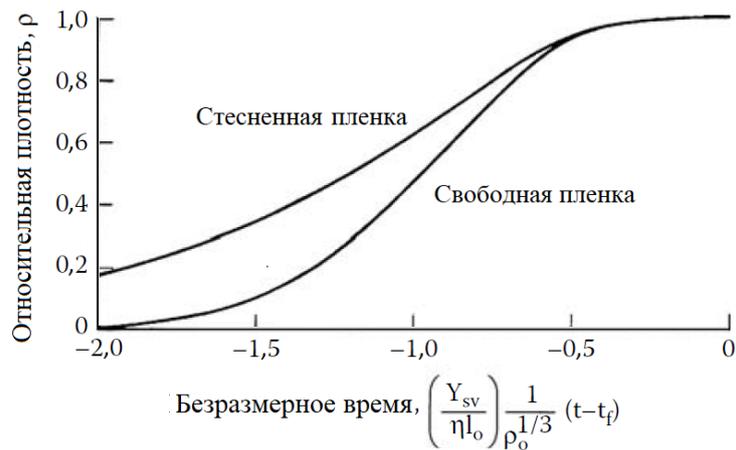


Рисунок 11.31. Результаты расчетов по модели Шерера и Гарино для спекания стесненной и свободной пленки. Согласно расчетам, стесненная пленка будет спекаться медленнее, чем свободная [46]

### 11.5.2. Экспериментальные наблюдения спекания тонких пленок

Гарино и Боуэн [47] изучали спекание стесненных и свободных пленок из стекла, поликристаллического  $ZnO$  и поликристаллического  $Al_2O_3$  и провели сравнение экспериментальных результатов с результатами расчетов по модели Шерера и Гарино. Стесненные пленки (толщиной 100–200 мкм) получали путем литья порошковых суспензий на подложку. После высушивания усадку пленки измеряли с помощью лазерного дилатометра, устройство которого приведено на рисунке 11.32. Свободное спекание проводили на фрагментах, отломанных от высушенных на подложке пленок. Усадку при свободном спекании измеряли с помощью сканирующего электронного микроскопа, проводя замеры толщины на различных стадиях спекания.

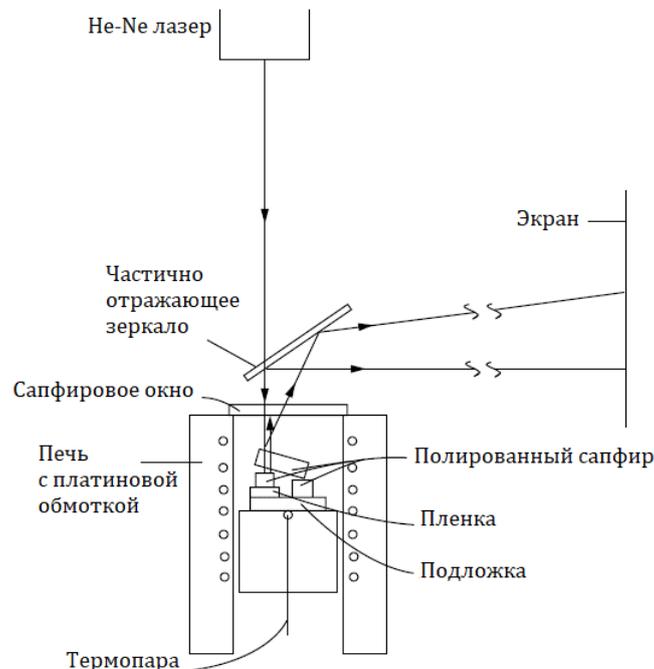


Рисунок 11.32. Схематическое изображение лазерного дилатометра, используемого для измерения усадки пленки во время спекания [47]

На рисунке 11.33 показаны данные по объемной усадке свободной и стесненной пленки аморфного порошка при 650 °С. Экспериментальные данные для свободной пленки хорошо согласуются с цилиндрической моделью Шерера для спекания по механизму вязкого течения аморфных материалов. Модель Шерера и Гарино хорошо согласуется с экспериментальными данными для стесненной пленки при величине усадки до ~ 25%. При более высоких значениях усадки возникает существенное расхождение с моделью. При спекании стесненной пленки в течение более длительного времени, плотность пленки продолжает увеличиваться и в конечном итоге достигает того же значения, что и у свободной пленки.

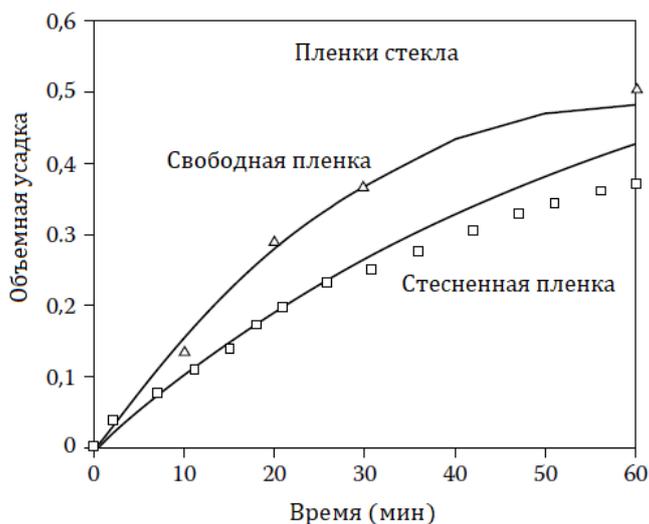


Рисунок 11.33. Данные по усадке стесненных и свободных пленок стекла, полученные при изотермической выдержке на температуре 650 °С. Данные для свободной пленки лучше всего описываются моделью Шерера для спекания по механизму вязкого течения. Данные для стесненной пленки описывается моделью Шерера и Гарино при использовании подгоночных констант, полученных из подгонки данных для свободной пленки [47]

Данные по спеканию поликристаллических пленок ZnO приведены на рисунке 11.34. В этом случае стесненная пленка спекается значительно медленнее, чем свободная, и даже после длительного спекания не достигает той же конечной плотности. Вместо этого величина усадки достигает некоторого предела (постоянного значения). Спекание пленок Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к получению аналогичного результата.



Рисунок 11.34. Данные по изотермической усадке стесненных и свободных пленок ZnO, полученных при температуре 778 °С [47]

Данные, представленные на рисунках 11.33 и 11.34, показывают, что спекание поликристаллических стесненных пленок качественно отличается от спекания аморфных пленок. Причина такого различия до конца не установлена, однако необходимо учитывать два фактора. Первый – рост зерен при спекании (отсутствует при спекании аморфных пленок). Рост зерен может быть учтен в модели Шерера и Гарино, однако даже с ним модель не обеспечивает адекватного соответствия экспериментальным данным по усадке поликристаллических пленок. Вторым фактором – избирательное уплотнение. Исследования микроструктуры поликристаллических пленок выявляют наличие некоторых особенностей (например, больших пор, окруженных плотными областями), характерных для избирательного уплотнения, однако модели говорят, что избирательное уплотнение в пленке возможно только в случае нарушения адгезии к подложке [48].

### 11.5.3. Рост трещин при спекании пленок в стесненных условиях

Как было показано ранее, напряжения, возникающие в плотно прилегающих тонких пленках во время спекания, могут быть существенными. Если пленка достаточно тонкая, то распределение напряжений по нормали к плоскости поверхности пленки можно считать равномерным. Адгезия пленки (или прочность границы раздела на сдвиг) должна быть достаточно высокой для поддержания действующих сил в равновесии. Для фиксированной прочности границы раздела существует некоторая *критическая толщина пленки*, при превышении которой граница раздела больше не может выдерживать растягивающих напряжений и разрушается, приводя к *расслоению*. Как правило, при спекании пленок, состоящих из твердых частиц, критическая толщина составляет  $< 50$  мкм, однако если границы раздела слабые или напряжения, вызванные спеканием, большие, то критическая толщина существенно снижается [49]. Для полимерных пленок, полученных золь-гель методом, критическая толщина обычно составляет  $< 1$  мкм. На рисунке 11.35 приведен пример растрескавшейся и отслоившейся в результате спекания пленки  $ZrO_2$ .

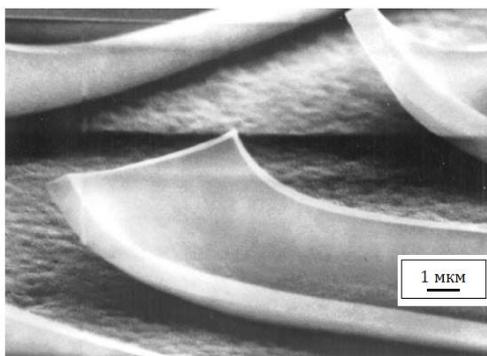


Рисунок 11.35. Отслоение тонкой пленки  $ZrO_2$ , полученной золь-гель методом, от подложки  $Al_2O_3$

Растрескивание пленки во время спекания также может быть вызвано ростом ранее существовавших в ней дефектов. Известно, что эти дефекты легко возникают при высушивании пленок, полученных золь-гель методом, или пленок, состоящих из твердых частиц, нанесенных с использованием коллоидных методов. С точки зрения механики, существующая трещина будет расти только при определенных условиях, зависящих от длины трещины, толщины пленки и адгезии между пленкой и подложкой [48]. В теории влияние толщины пленки и адгезии рассматривается в терминах одного параметра, называемого *параметром трения*. Предсказания теории, обобщенные в терминах карты

роста трещин (рисунок 11.36), показывают, что независимо от адгезии или толщины пленки, существующая в ней трещина будет расти только в том случае, если длина трещины превышает критическое значение (*вертикальная линия*). Трещина не будет расти, если адгезия настолько сильна или толщина пленки настолько мала, что значение параметра трения находится ниже критического (*горизонтальная линия*). Эксперименты с аморфными пленками показывают, что их растрескивание происходит при толщинах, превышающих некоторую толщину, что хорошо согласуется с теорией [50]. Критические параметры для поликристаллических пленок предсказать труднее, однако их можно сформулировать в общем виде. Большое значение критической толщины является результатом аккуратного высушивания перед спеканием, высокой однородности заготовки, высокой плотности упаковки частиц, высокой адгезии, пониженной вязкости ползучести относительно вязкости уплотнения и низкой скорости спекания при низкой плотности.

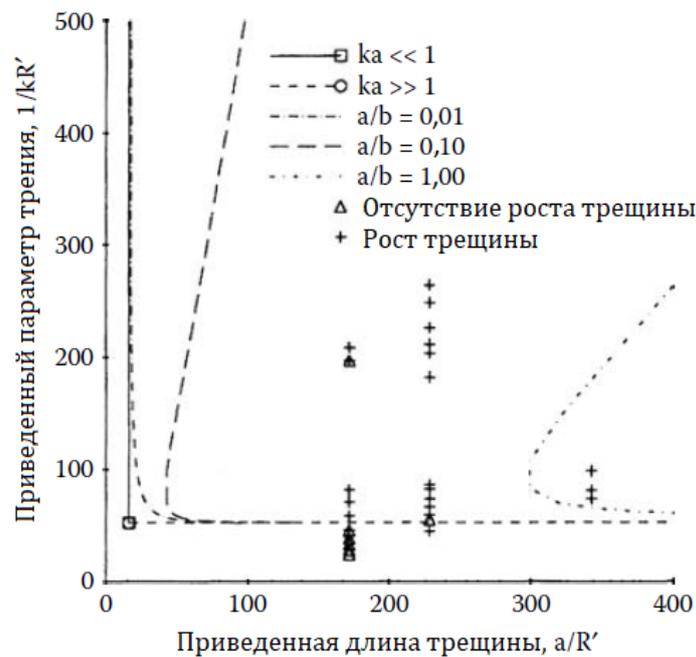


Рисунок 11.36. Карта роста трещин в спекаемой пленке. Область, ограниченная по направлению к вершине трещины, показывает условия, при которых существующие трещины не развиваются. Линиями обозначены результаты расчетов. Символы (+ и Δ) отражают экспериментальные данные для аморфных пленок на платиновой подложке [50]

#### 11.5.4. Спекание многослойных пленок в стесненных условиях

Многослойные структуры, образованные из толстых пленок проводников, резисторов и диэлектриков, являются важным сегментом микроэлектронной промышленности, выполняя роль подложек для интегральных схем. Важным этапом их производства является *совместное спекание* структуры типа металл-многослойное керамическое покрытие [51]. Если разные слои спекаются с разной скоростью, то возникающие напряжения препятствуют уплотнению отдельных слоев и могут приводить к росту дефектов микроструктуры (например, растрескиванию и расслоению), а также к неоднородной усадке (например, короблению). На практике проблемы замедления спекания, развития дефектов микроструктуры и коробления обычно минимизируются за счет согласования скоростей спекания отдельных слоев посредством управления характеристиками порошка каждого слоя, упаковкой частиц порошка в каждом слое и

режимом спекания. Однако более ясное понимание этих проблем может быть достигнуто путем анализа развития напряжений и их влияния на спекание многослойных структур.

На рисунке 11.37 приведены данные по усадке в условиях свободного спекания (без ограничивающей подложки) для толстых пленок, состоящих из частиц золота и частиц керамик (смеси кордиерита и стекла) [52]. Если соединить эти пленки вместе и проводить совместное спекание, то спекание пленки золота будет сдерживаться керамической пленкой, что в свою очередь будет приводит к появлению растягивающих напряжений в золотой пленке и короблению. Позже, когда керамическая пленка будет пытаться продолжить усадку, она будет сдерживаться более спеченной золотой пленкой. Напряжения в пленках и их влияние на уплотнение и коробление композитной структуры во время совместного спекания могут быть проанализированы с использованием подхода, аналогичного подходу Шерера и Гарино [46], описанному ранее для спекания стесненных пленок. Как указано в уравнении (11.43) ключевыми параметрами, необходимыми для анализа, являются скорости спекания нестесненных пленок и значения их свойств (сдвиговой и объемной вязкости). Модель Шерера [36] обеспечивает получение удовлетворительного соответствия для стекол, однако модели, предложенные для описания других материалов, часто оказываются неудовлетворительными [32]. Для системы, приведенной на рисунке 11.37, использование моделей для учета сдвиговой и объемной вязкости позволяет приемлемо описать спекание композитной структуры в стесненных условиях. Однако как правило, следует использовать точные значения, полученные прямыми измерениями.

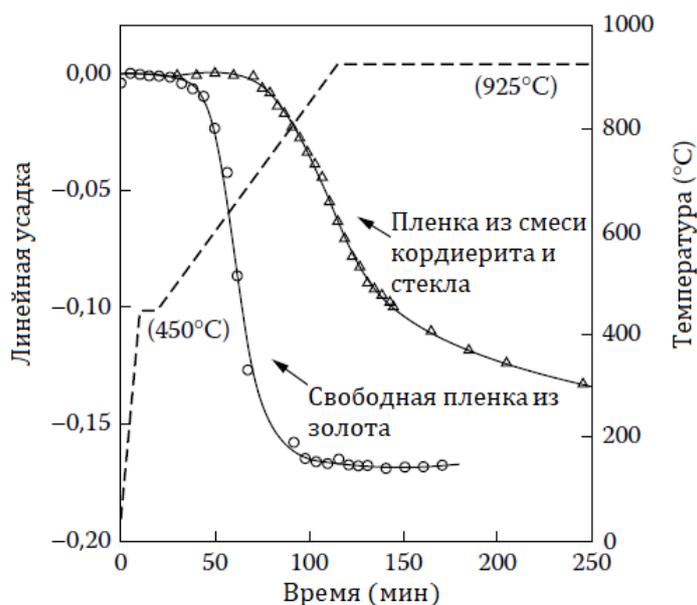


Рисунок 11.37. Кинетика усадки свободной толстой пленки, состоящей из частиц золота и пленки, состоящей из смеси кордиерита и стекла [52]

Поликристаллические пленки в многослойных структурах более склонны к развитию дефектов микроструктуры во время совместного спекания, чем аморфные [53], поэтому очень важно минимизировать количество дефектов, возникающих во время формования (нанесения) слоя порошка поликристаллической пленки. Если наличие стеклообразной второй фазы не ухудшает свойств многослойной системы, то добавление такой фазы может быть использовано для улучшения релаксации напряжений и подавления развития дефектов в поликристаллической пленке.

## 11.6. ТОНКИЕ ПЛЕНКИ: РОСТ ЗЕРЕН И РАЗМЕРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Понимание процесса роста зерен в тонких пленках важно, поскольку размер зерен, распределение зерен по размеру и их ориентация могут оказывать существенное влияние на свойства поликристаллических пленок. Также важно и понимание параметров, контролирующих размерную стабильность тонких пленок, поскольку при определенных условиях может происходить разрушение непрерывной пленки (с образованием групп островков) и оголение подложки.

### 11.6.1. Рост зерен

Если исходный размер зерна плотно прилегающей к подложке пленки меньше, чем толщина пленки, то рост зерен часто приводит к получению структуры со средним размером зерна, превышающим или сравнимым с толщиной пленки. Границы зерен полностью пересекают поперечное сечение пленки, что приводит к развитию столбчатой микроструктуры. Последующий рост зерен, происходящий главным образом за счет движения границ зерен в направлениях, лежащих в плоскости пленки, в принципе может быть смоделирован как двумерный процесс. Компьютерное моделирование такого двумерного роста зерен описано в Главе 9, но применение таких моделей к тонким пленкам сопряжено с определенными трудностями. Рост зерен в тонких пленках не является по-настоящему двумерным процессом. Пленка имеет свободные поверхности, создающие дополнительные ограничения на форму границ зерен и их движение.

В тонких пленках могут происходить два основных типа роста зерен. Обнаружено, что *нормальный* рост зерен в тонких пленках прекращается, когда средний размер зерна (или диаметр зерна) в 2–3 раза превышает толщину пленки [54, 55], и это часто называют *эффектом толщины образца*. Распределение размеров зерен в такой структуре может быть хорошо описано *логнормальным распределением*. После окончания стадии нормального роста, наблюдается *аномальный* рост, при котором небольшая доля зерен растет за счет оставшегося большинства. Зерна аномального роста приводят к формированию новой структуры, отличной от исходной нормальной. Зерна аномального роста могут увеличиваться в размерах до соприкосновения друг с другом, в результате чего получаются пленки с размером зерна, во много раз превышающем их толщину.

Маллинз [56] предположил, что торможение нормального роста зерен в пленках связано с канавками границ зерен в местах их соединения со свободными поверхностями. Влияние канавок на замедление роста зерен можно понять, рассматривая плоскую границу, перпендикулярную плоскости пленки и идущую от канавки на нижней поверхности к канавке на верхней поверхности. Миграция такой границы потребовала бы увеличения ее площади, что сделало бы процесс энергетически невыгодным. Добавив в модель двумерного роста зерен влияние канавок, Фрост и др. [57] рассчитали момент остановки нормального роста зерна и получаемое при этом логнормальное распределение размеров зерен, а также определили масштабный фактор – соотношение между средним размером зерен и толщиной пленки.

Как было показано в Главе 9, несколько факторов могут способствовать аномальному росту зерен, включая анизотропию энергии границ зерен и подвижность границ зерен. Анизотропия *поверхностной энергии* (или энергии границы раздела фаз) также может способствовать аномальному росту зерен в тонких пленках. Когда размер зерен становится больше толщины пленки, площадь свободной поверхности пленки становится сопоставимой с площадью границ зерен. Если анизотропия свободной поверхностной энергии достаточно велика, то ее минимизация становится важной движущей силой миграции границ зерен. Зерна, ориентация которых характеризуется

низкой поверхностной энергией, растут быстрее, могут оторваться от сдерживающих их рост канавок и стать зёрнами аномального роста. Изменение движущей силы роста зёрен при изменении свободной поверхностной энергии различных зёрен анализировалось с использованием двумерной модели роста зёрен. Скорость миграции границы  $v_b$  (миграции, которая пропорциональна движущей силе) представляет собой сумму вкладов кривизны границы зёрна и разности поверхностной свободной энергии:

$$v_b = M_b \gamma_{gb} (\kappa + \Gamma), \quad (11.47)$$

где  $M_b$  – подвижность границы,  $\gamma_{gb}$  – энергия границы зёрна (на единицу площади),  $\kappa$  – кривизна границы, а  $\Gamma$  определяется выражением (11.48).

$$\Gamma = \frac{2\Delta\gamma_{sv}}{h\gamma_{gb}}, \quad (11.48)$$

где  $\Delta\gamma_{sv}$  – отличие поверхностных свободных энергий, связанное с анизотропией поверхностной энергии,  $h$  – толщина пленки.

Объединение описания момента остановки нормального роста зёрен с дополнительной движущей силой, вызванной разностью свободной поверхностной энергии, привело к получению результата, совпадающего с экспериментально наблюдаемым ростом зёрен в тонких пленках [57]. На рисунке 11.38 приведены результаты расчета эволюции микроструктуры, в которых 5% изначально присутствующих зёрен получили дополнительную движущую силу  $\Gamma = 0,732$  (в единицах кривизны  $1/\sqrt{A_0}$ , где  $A_0$  – начальная площадь зёрна) при относительном времени  $\tau = 0,1$ , в сочетании с условием остановки нормального роста при достижении границей критической кривизны  $\kappa_{crit}$  равной  $0,4/\sqrt{A_0}$  (т. е.  $v_b = 0$  при  $\kappa < \kappa_{crit}$ ).

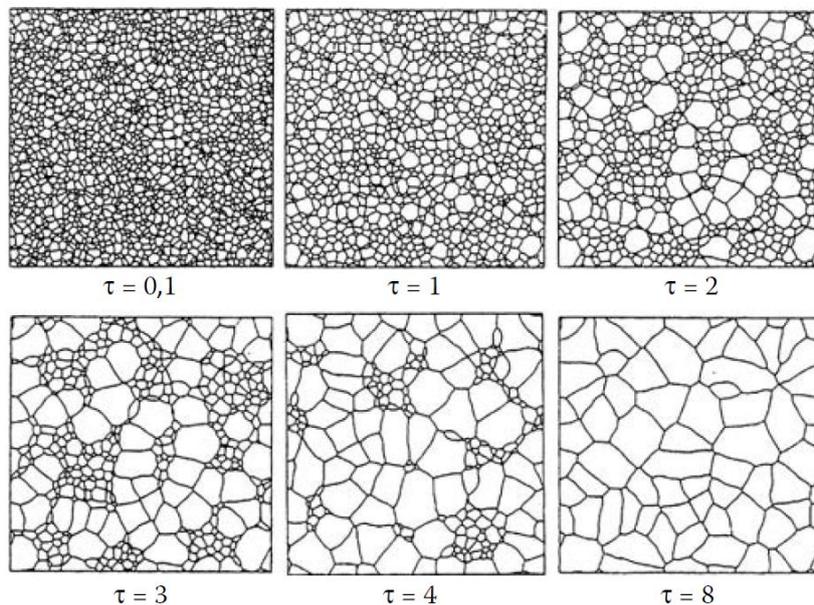


Рисунок 11.38. Эволюция структуры тонкой пленки, в которой 5% изначально присутствующих зёрен получили дополнительную движущую силу  $\Gamma = 0,732$ . Условие остановки нормального роста  $\kappa_{crit} = 0,4/\sqrt{A_0}$ , где  $A_0$  – начальная площадь зёрна, а  $\tau$  – относительное время [57]

Как видно из рисунка 11.38, сначала наблюдается некоторый общий рост зёрен. При  $\tau = 2$  нормальный рост зёрен прекращается. Однако большая часть зёрен аномального роста преодолевает этот порог и продолжает расти, вызывая временное развитие бимодального распределения зёрен по размерам до тех пор, пока при  $\tau = 8$  вся пленка не

будет охвачена зернами аномального роста. На этом этапе дополнительная движущая сила исчезает и рост зерен останавливается.

Было обнаружено, что для провоцирования аномального роста зерна достаточно, чтобы разность свободной поверхностной энергии  $\Delta\gamma_{sv}$  равнялась всего нескольким процентам. В этом случае ожидается, что системы тонких пленок, для которых характерно бимодальное распределение зерен по размерам, будут иметь практически изотропные свободные поверхностные энергии для большинства ориентаций зерен. Согласно уравнению (11.48) скорость аномального роста зерен должна быть выше для более тонких пленок. Однако итоговый размер зерен аномального роста должен быть больше в пленках большей толщины.

Во многих системах, особенно в случае металлических пленок, пленка осаждается при температурах, отличных от температур, при которых происходит рост зерен. Поскольку пленка и подложка обычно имеют разные коэффициенты теплового расширения, пленки испытывают двухосное напряжение (или деформацию) в плоскости пленки во время роста зерна. Различие в энергии деформации между соседними зернами также может обеспечить дополнительную движущую силу для аномального роста [58].

Подводя итог, можно отметить, что торможение границ зерен и прекращение нормального роста в сочетании с вариациями величины объемной энергии (поверхностной энергии, энергии границ раздела и энергии деформации) приводит к аномальному росту зерен в тонких поликристаллических пленках. Бимодальное распределение зерен по размерам является результатом ограничения роста большинства зерен.

### 11.6.2. Пространственная и морфологическая стабильность

Фактором, который необходимо учитывать при рассмотрении тонких пленок, является их устойчивость к изменениям формы, особенно к таким, которые стремятся разорвать непрерывную пленку на группу островков. В качестве примера на рисунке 11.39 приведены фотографии разрыва пленки  $ZrO_2$  (стабилизированного 8 мол.%  $Y_2O_3$ ), нанесенной методом центрифугирования смешанных растворов ацетата циркония и нитрата иттрия на подложку из монокристаллического  $Al_2O_3$  [59]. После пиролиза при температуре 1000 °С для разложения солей металлов и последующего спекания при 1400 °С получается плотная поликристаллическая пленка, которая при дальнейшем нагреве начинает распадаться на островки, обнажая тем самым подложку. Эта нестабильность вызвана поверхностным натяжением и связана с термодинамическим требованием минимизации поверхностной (межфазной) энергии. Необходимым условием для распада пленки на островки является превышение величины энергии границы раздела пленка-подложка величины поверхностной энергии подложки.

Обычно пленки устойчивы к небольшим возмущениям, но могут стать нестабильными по отношению к возмущениям большой амплитуды, таким, например, как проколы. Проколы с радиусом, меньшим некоторого критического значения, затягиваются, а проколы с радиусом, превышающим критическое значение, растут, что в конечном итоге приводит к распаду пленки на островки, размер которых определяется поверхностной энергией [60]. Поликристаллическая микроструктура пленки особенно подвержена разрушению. Границы и тройные стыки зерен приводят к развитию больших возмущений, которые в конечном итоге выходят на поверхность подложки и вызывают распад пленки на островки.

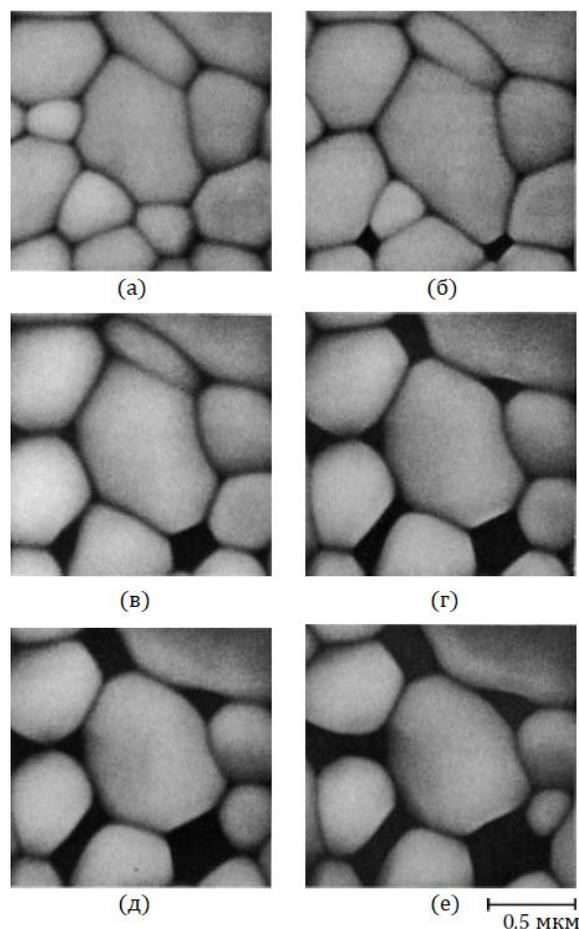


Рисунок 11.39. Изменение микроструктуры тонкой пленки  $ZrO_2$  (8 мол.%  $Y_2O_3$ ) во время термообработки при  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  в течение следующих периодов времени: (а) 1 ч, (б) 2 ч, (в) 3 ч, (г) 4 ч, (д) 5 ч, (е) 6 ч [59]

Рассмотрение вопроса о возникновении этих возмущения, следует начать с хорошо известного факта о том, что в месте пересечения границы зерна со свободной поверхностью образуется канавка, причем равновесный угол в основании канавки равен двугранному углу  $\psi$ , определяемому как  $\cos(\psi/2) = \gamma_{gb}/2\gamma_{sv}$  (см. рисунок 8.4). Если предположить, что пленка состоит из одинаковых зерен размером  $G = 2R$  и имеет толщину  $a$ , а также что форма поверхности минимальной энергии представляет собой сферу, пересекающую границу зерна под равновесным углом (рисунок 11.40), то требование сохранения объема пленки дает значение равновесной глубины канавки  $d$ , измеренной относительно поверхности плоской пленки [52]:

$$d = R \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3 \sin^3 \theta}, \quad (11.49)$$

где  $\theta = \pi/2 - \psi/2$ .

Выражение (11.49) показывает, что канавка на границе зерен приобретет некоторую конечную глубину после бесконечного длительного отжига. Следовательно, можно определить условия, при которых канавка будет полностью пересекать пленку. Предположив, что  $d \geq a$ , получим:

$$\frac{R}{a} \geq \frac{3 \sin^3 \theta}{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}. \quad (11.50)$$

Критическое значение отношения радиуса зерна к толщине пленки  $(R/a)_c$ , выше которого канавка на границе зерен пересекает пленку, приведено на рисунке 11.41. Значение  $(R/a)_c$  стремится к бесконечности по мере приближения  $\theta$  к нулю, поэтому канавка никогда не будет пересекать пленку при конечных  $R$  и  $a$ . При стремлении  $\theta$  к максимальному значению  $\theta = \pi/2$ , значение  $(R/a)_c$  стремится к  $3/2$ . В частности, при  $\theta = 30^\circ$  (что соответствует  $\psi = 120^\circ$ )  $(R/a)_c$  будет равняться 7. Таким образом, канавки границ зерен, превышающих толщину пленки, могут достигать подложки и приводить к образованию островков.

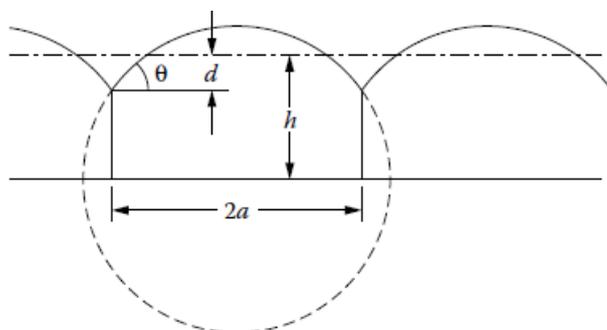


Рисунок 11.40. Равновесная конфигурация канавки границ зерен, имеющих круглое поперечное сечение. Форма поверхности представляет собой элемент сферы, пересекающей границу зерна под углом  $\theta = 90^\circ - \pm \psi/2$ , где  $\psi$  – равновесный двугранный угол. Диаметр зерна равен  $2R$ , толщина пленки равна  $a$ , а равновесная глубина канавки, измеренная относительно плоской пленки, равна  $d$  [60]

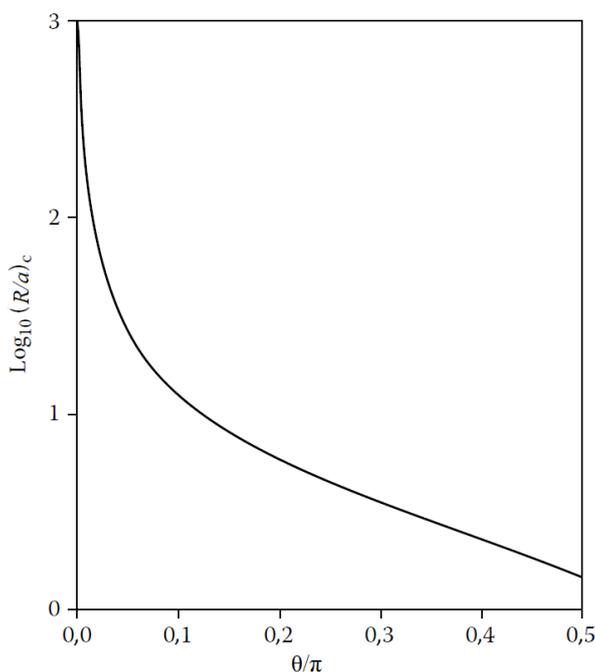


Рисунок 11.41. Зависимость критического отношения радиуса зерна к толщине пленки  $(R/a)_c$ , превышение которого будет приводить к разрыву пленки, от равновесного угла канавки. Параметры  $R$ ,  $a$  и  $\theta$  заданы на рисунке 11.40 [60]

Миллер и др. [59] провел анализ явления разрушения пленки, продемонстрированного на рисунке 11.39, с точки зрения изменения свободной энергии, вызванного сфероидизацией зерен и оголением подложки. Полная энергия поверхностей и границ раздела может быть записана в виде:

$$E = A_{sv}\gamma_{sv} + A_{gb}\gamma_{gb} + A_i\gamma_i + A_{sub}\gamma_{sub}, \quad (11.51)$$

где  $A_{sv}$  – площадь границы раздела твердое тело-пар для пленки,  $A_{gb}$  – площадь границы зерен,  $A_i$  – площадь границы раздела пленка-подложка,  $A_{sub}$  – площадь границы раздела подложка-пар, а  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{gb}$ ,  $\gamma_i$ ,  $\gamma_{sub}$  – соответствующие энергии границ раздела.

Оценка минимального значения  $E$  позволяет найти наиболее стабильную конфигурацию. Результаты расчетов могут быть представлены в виде диаграммы, называемой диаграммой равновесной конфигурации, показывающей конфигурацию с минимальной энергией при любых заданных значениях  $G/a$ ,  $\psi$  и  $\theta$ . В качестве примера результаты конфигурации с минимальной энергией приведены на рисунке 11.42, где отношение  $G/a$  представлено в зависимости от  $\theta$  при фиксированном значении  $\psi = 120^\circ$ . Диаграмма разделена на три области, показывающие параметры системы для полностью покрытой пленкой подложки, непокрытой подложки и частично связанной пленки (что соответствует моменту, когда границы зерен пересекли пленку и достигли подложки).

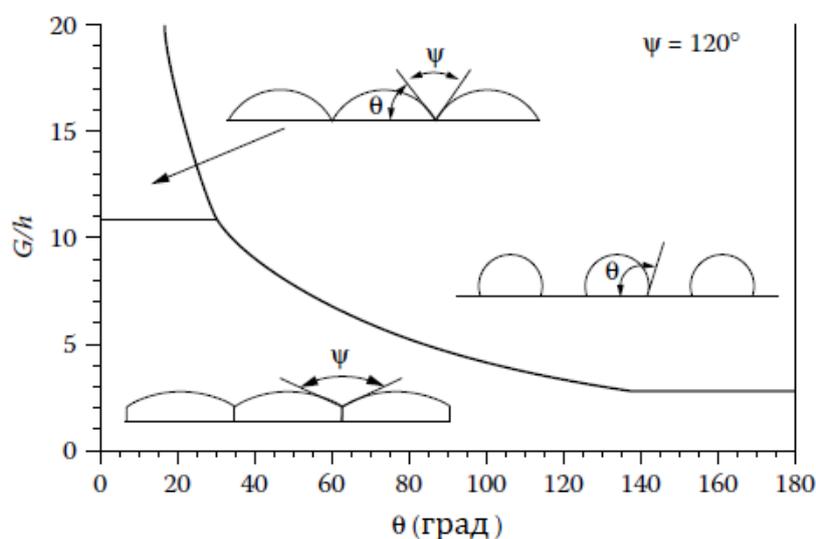


Рисунок 11.42. Диаграмма двумерной равновесной конфигурации для спекания тонкой пленки. Отношение диаметра зерна  $G$  к толщине пленки  $a$  нанесено на график в зависимости от краевого угла  $\theta$  при значении равновесного двугранного угла  $\psi = 120^\circ$  [59]

## 11.7. СПЕКАНИЕ КЕРАМИК В ПРИСУТСТВИИ ДОБАВОК, ОБРАЗУЮЩИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

Как было показано в Главе 9, использование добавок, образующих твердые растворы (также называемых легирующими добавками), является эффективным подходом для получения высокоплотных керамических изделий с контролируемым размером зерен. Самый известный пример этого подхода был описан Коблом [61], который в 1961 году показал, что небольшие добавки  $MgO$  (0,25 вес.%) позволяют получить поликристаллический полупрозрачный оксид алюминия с плотностью, близкой к теоретической (такой материал получил название Lucalox). Результат влияния добавки  $MgO$  приведен на рисунке 11.43. Кроме работы Кобла в литературе можно найти множество примеров эффективности такого подхода (см. список источников в таблице 9.1).

Проблема описанного подхода состоит в том, что роль легирующей добавки изучена недостаточно хорошо, за исключением нескольких общепризнанных систем. Основная причина пробелов в понимании этого вопроса состоит в том, что легирующие примеси

могут выполнять множество функций. В результате чего процесс выбора добавок по-прежнему остается в основном эмпирическим. Добавки могут влиять как на *кинетические*, так и на *термодинамические* факторы спекания. Как было показано в Главе 7, добавки могут изменять химию дефектов основного материала, тем самым изменяя коэффициент объемной диффузии  $D_l$ . *Сегрегация* ионов добавок может приводить к изменению структуры и состава поверхностей и границ зерен, тем самым изменяя коэффициент зернограничной диффузии  $D_{gb}$ , коэффициент поверхностной диффузии  $D_s$  и коэффициент диффузии через газовую фазу  $D_g$  (то есть оказывать влияние на процессы испарения и конденсации). Сегрегация ионов добавок также может оказывать влияние на термодинамику, изменяя поверхностную энергию  $\gamma_{sv}$  и энергию границы зерен  $\gamma_{gb}$ . Другим следствием сегрегации, как было указано в Главе 9, может являться изменение собственной подвижности границ зерен  $M_b$ .

Добавка в определенной степени влияет на каждый из описанных выше факторов. В широком смысле, эффективная добавка – это такая добавка, которая влияет на указанные процессы таким образом, что влияние большинства из них на процесс спекания изменяется в предпочтительную сторону, и только некоторых – в нежелательную. На практике обычно обнаруживается, что легирующая добавка является эффективной, если ее основная роль заключается в способности значительно снизить подвижность границ  $M_b$ .

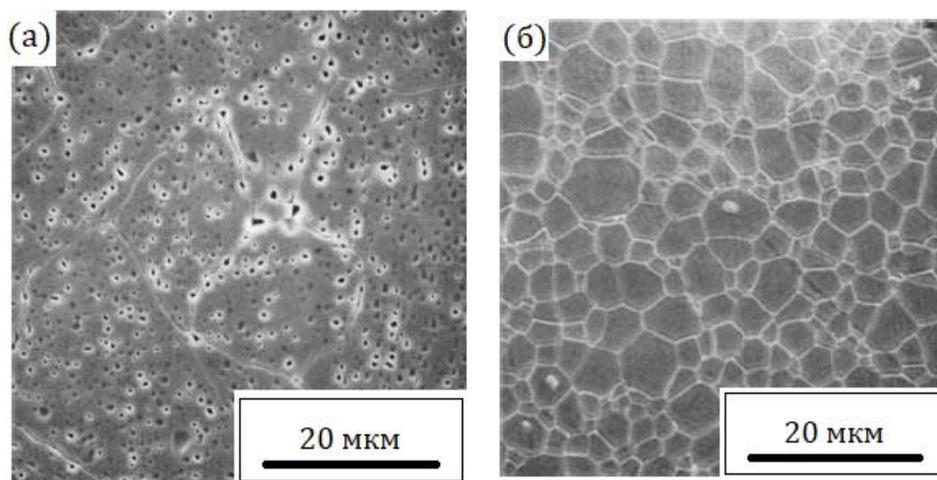


Рисунок 11.43. Микроструктура спеченного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (а) Нелегированный материал, наблюдается отделение пор от границ зерен и аномальный рост зерен; (б) легированный  $\text{MgO}$  материал с высокой плотностью и равноосной зеренной структурой [81]

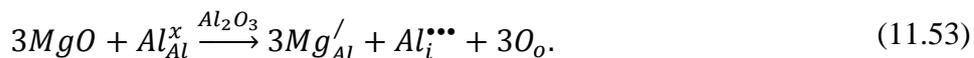
### 11.7.1. Влияние добавок на кинетические факторы

Несмотря на то, что добавка может приводить к изменению каждого из коэффициентов диффузии ( $D_l$ ,  $D_{gb}$ ,  $D_s$  и  $D_g$ ), исторически основной упор в исследованиях делался на способности добавок изменять  $D_l$  через изменение химии дефектов основного материала. В частности, необходимо знать природу атома, контролирующего скорость процесса массопереноса (анион или катион), тип дефекта (вакансия или междоузлие) и заряд дефекта. На практике эта информация известна лишь в очень немногих случаях. Рассмотрим хорошо изученную систему  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Согласно Крегеру [62], внутренняя дефектная структура состоит из катионных дефектов Френкеля:



Также было высказано предположение, что именно диффузия ионов алюминия контролирует скорость уплотнения, при этом более быстрая диффузия ионов кислорода

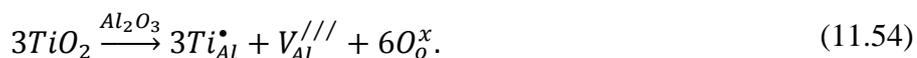
происходит вдоль границ зерен. На основании уравнения (11.52), можно предположить, что контролирующим скорость процессом является диффузия трехзарядных межузельных ионов алюминия. Возможной реакцией встраивания MgO в решетку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является:



Согласно этому уравнению, влияние добавки MgO будет заключаться в увеличении скорости уплотнения за счет увеличения концентрации межузельных ионов алюминия.

Рассмотрим альтернативный вариант, в котором скорость уплотнения контролируется диффузией трехзарядных вакансий алюминия. В этом случае создание межузельных атомов алюминия согласно формуле (11.53) будет приводить к уменьшению концентрации вакансий алюминия согласно формуле (11.52), следовательно, это будет приводить к снижению скорости уплотнения.

Если вместо MgO в качестве легирующей добавки использовать TiO<sub>2</sub>, то реакция образования дефектов будет иметь следующий вид:



Согласно этому уравнению, если процессом, контролирующим скорость уплотнения, является диффузия вакансий алюминия, то добавление TiO<sub>2</sub> увеличит скорость уплотнения за счет увеличения концентрации этих вакансий.

Как показывает этот пример, если известна внутренняя дефектная структура основного материала, то могут быть выбраны и легирующие добавки, повышающие  $D_l$ . Однако одного только повышения  $D_l$  недостаточно для того, чтобы гарантировать эффективность добавки. Например, в случае Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легирующая добавка TiO<sub>2</sub> повышает  $D_l$ , но плотность спеченной керамики не достигает значения, близкого к теоретическому. Следовательно, необходимо учитывать и другие возможные эффекты, связанные с внесением добавок.

Положительное влияние добавок также может быть связано со *снижением* коэффициента поверхностной диффузии  $D_s$ , но одного этого также недостаточно для того, чтобы гарантировать достижения плотности, близкой к теоретическому значению. Причина, по которой необходимо снижать (а не повышать)  $D_s$ , может состоять в следующем: снижение  $D_s$  снижает скорость укрупнения зерен, тем самым увеличивая скорость уплотнения. Следовательно, размер пор  $r$  будет меньше на любой стадии эволюции микроструктуры (то есть, при любом размере зерна). Из-за сильной зависимости от  $r$  (см. уравнение (9.81)) подвижность пор  $M_p$  значительно увеличивается со снижением их размера, что предотвращает отделение пор от границ при их миграции, следовательно, предотвращается аномальный рост зерен. Поскольку характерный размер диффузионного пути в порах остается небольшим, вероятность достижения высокой плотности в таком материала повышается.

### 11.7.2. Влияние добавок на термодинамические факторы

Исследования влияния добавок на  $\gamma_{sv}$  и  $\gamma_{gb}$  весьма ограничены. В одном из наиболее подробных исследований Хендверкер и др. [63] изучали влияние добавки MgO на характер распределения двугранных углов канавок границ зерен Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследования проводились на полированных и термически травленных образцах. Напомним, что двугранный угол служит мерой отношения  $\gamma_{gb}/\gamma_{sv}$ . Как показано на рисунке 11.44, добавка MgO приводит к сокращению ширины распределения, не оказывая при этом значительного влияния на среднее значение двугранного угла, равного  $\psi = 117^\circ$ .

Уменьшение разброса значений двугранных углов можно качественно интерпретировать как уменьшение локальных изменений движущей силы спекания и подавление укрупнения частиц порошка приводящее, следовательно, к получению более однородной микроструктуры. Напомним, что повышение однородности микроструктуры способствует достижению более высокой плотности и снижает возможность инициирования аномального роста зерен. Таким образом, результаты исследований двугранного угла показывают, что влияние легирующей добавки MgO на  $Al_2O_3$  заключается в снижении последствий, вызванных исходной неоднородностью микроструктуры порошка.

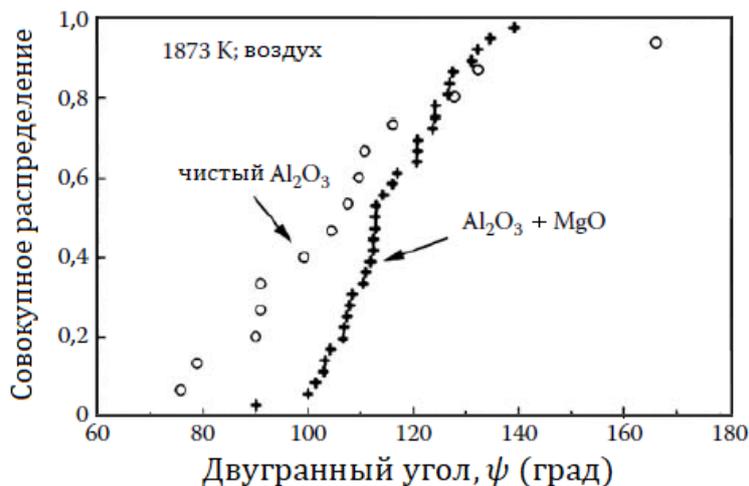


Рисунок 11.44. Совокупное распределение двугранных углов в чистом  $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3 + MgO$  [63]

### 11.7.3. Сегрегация добавок

Предложенный Каном [64] механизм влияния добавок, образующих твердые растворы с основным материалом, на подвижность границ зерен  $M_b$ , был описан в Главе 9, и было показано, что эффективность снижения подвижности главным образом зависит от способности растворенного вещества сегрегировать на границах зерен. Обширный обзор, посвященный сегрегации примесей на границах зерен керамик был опубликован Кингери в 1974 г. [65]. Основными движущими силами, ведущими к сегрегации и достижению равновесной концентрации растворенного вещества на границах зерен, являются снижение *энергии упругой деформации* из-за разницы в размерах атома примеси и замещаемого атома основного материала, и *электростатический потенциал* взаимодействия между алиовалентным твердым раствором и заряженными границами зерен. Сегрегация, вызванная энергией упругой деформации, ограничивается *ядром* границы зерна, имеющим, как правило, ширину  $< 1$  нм. При электростатическом взаимодействии, компенсационный *слой пространственного заряда*, примыкающий к заряженным границам зерен, создает для сегрегации большую область, составляющую, как правило, от одного до нескольких десятков нанометров. Кроме описанного влияния упругой деформации и электростатического взаимодействия, на сегрегацию также может оказывать влияние взаимодействие диполей (состоящих из атома растворенного вещества и вакансии) с электрическим полем заряженных границ зерен [66].

#### *Энергия упругой деформации*

Когда радиус растворенного иона  $a_s$  отличается от радиуса иона основного вещества (матрицы)  $a$ , замещение приводит к искажению кристаллической решетки  $\Delta a$ , определяемому как:

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{a_s - a}{a}, \quad (11.55)$$

Это искажение приводит к увеличению энергии упругой деформации решетки [67]:

$$U_0 = \frac{6\pi a^3 \mu_h (\Delta a/a)^2}{1 + 4\mu_h/3B_s}, \quad (11.56)$$

где  $B_s$  – объемный модуль упругости растворенного вещества, а  $\mu_h$  – модуль сдвига основного вещества.

Согласно уравнению (11.56), энергия деформации пропорциональна квадрату величины искажения решетки. Приложение Г содержит список ионных радиусов, которые могут быть использованы для оценки величины искажения.

Если рассматривать границу зерен как тонкую область между кристаллическими зернами в которой нарушен порядок расположения атомов, то изменение энергии упругой деформации, связанное с добавлением растворенных ионов, для некоторой доли участков границы будет мало. Таким образом, сегрегация растворенных ионов на границах зерен обеспечивает частичную релаксацию энергии упругой деформации в решетке. Величина области сегрегации будет зависеть от разности энергий  $\Delta G_a = E_l - E_b$ , где  $E_b$  – энергия упругой деформации растворенного вещества в границе,  $E_l$  – энергия упругой деформации растворенного вещества в решетке. Очевидно, что сегрегация становится все более выгодной при больших значениях  $\Delta G_a$ , поскольку это приводит к уменьшению свободной энергии системы. Кроме того,  $\Delta G_a$  имеет некоторое пространственное распределение, поскольку нарушение порядка расположения атомов изменяется в зависимости от расстояния от ядра границы. Детали пространственного распределения не ясны, однако предполагается, что оно простирается от ядра границы на расстояние, не превышающее нескольких параметров элементарной ячейки.

Макин [68] показал, что концентрация сегрегировавшего растворенного вещества на границе зерен  $C_{gb}$  связана с концентрацией растворенного вещества в решетке  $C_0$  следующим соотношением:

$$C_{gb} = C_0 \exp\left(\frac{\Delta G_a}{RT}\right), \quad (11.57)$$

где  $R$  – газовая постоянная, а  $T$  – температура.

Путем отжига образцов  $Al_2O_3$  при нескольких температурах с последующей закалкой и использования оже-спектроскопии для измерения содержания Са на границах зерен, Джонсон [69] обнаружил, что уравнение (11.57) дает хорошее соответствие наблюдаемому процессу сегрегации Са в  $Al_2O_3$  при значении  $\Delta G_a \approx 117$  кДж/моль. Простая модель, в которой предполагается, что величина  $\Delta G_a$  пропорциональна  $U_0$  и, следовательно,  $(\Delta a/a)^2$ , позволяет качественно описать сегрегацию в изовалентных твердых растворах.

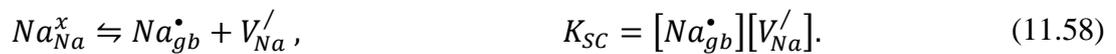
#### *Электростатическое взаимодействие и концепция пространственного заряда*

Френкель [70] предположил, что *поверхностный заряд* и компенсирующий его *пространственный заряд* могут образовываться в ионных кристаллах, в которых энергия образования катионных дефектов отличается от энергии образования анионных дефектов. В последствии этот подход был обобщен с целью рассмотрения распределения заряда на других неоднородностях решетки, таких как *границы зерен* и *дислокации* [71-73]. Понять

процесс образования этого заряда (или потенциал) можно путем рассмотрения образования дефекта Шоттки в ионном твердом теле, таком как NaCl (см. рисунок 7.3). Энергия образования дефекта Шоттки может быть разделена на энергию образования отдельной катионной и анионной вакансии, определяемые как энергии, необходимые для того, чтобы вывести ион из кристаллической решетки (например, в границу зерна). Например, для случая NaCl это можно выразить как  $g_s = g_{vNa} + g_{vCl}$ . Энергия образования катионного дефекта, вероятно, будет отличаться от энергии образования анионного дефекта, и при нагреве эта разница будет определять концентрацию дефектов на границе зерен.

С другой стороны, кристаллическая решетка должна оставаться электрически нейтральной, а концентрация дефектов в ней должна определяться принципом электронейтральности. Таким образом, различия в энергиях образования отдельных дефектов приводят к тому, что концентрация дефектов на границе зерен отличается от их концентрации в объеме. Граница зерен может нести результирующий заряд, и для сохранения электронейтральности системы этот заряд должен быть скомпенсирован *пространственным зарядом*, расположенным вблизи области границы зерна. Пространственный заряд спадает на расстоянии порядка нескольких десятков нанометров. В состоянии равновесия существует разность электрических потенциалов между границей зерна и его объемом. Взаимодействие разности потенциалов с заряженными ионами растворенного вещества может вызвать сегрегацию на границе зерен.

Для того, чтобы получить представление об изменении потенциала и концентрации дефектов в слое пространственных зарядов, рассмотрим NaCl, для которого такие эффекты исследованы достаточно подробно [65]. В первом приближении предположим, что границы зерен действуют как идеальные источники и стоки вакансий. Если доминирующим механизмом образования дефектов в кристалле является образование дефектов по Шоттки, то равновесие катиона и аниона с границей зерен можно представить в виде следующих реакций:



Если предположить, что ионы, перенесенные к границе зерен, просто расширяют идеальную кристаллическую решетку, то реакция Шоттки принимает вид:



В NaCl величина  $g_{vNa}$  оценивается как половина  $g_{vCl}$ , поэтому граница зерен обогащена катионом  $[Na_{gb}^{\bullet}]$  и, как следует из условия равновесия Шоттки (уравнение (11.60)), в то же время обеднена  $[Cl_{gb}']$ . Граница зерен имеет положительный заряд из-за избытка катионов, и он компенсируется отрицательным пространственным зарядом. Изменение электрического потенциала и концентрации дефектов в зависимости от расстояния от границы зерен приведено на рисунке 11.45а. Концентрация дефектов вблизи области пространственного заряда изменяется с расстоянием в соответствии с изменяющимся от расстояния потенциалом  $V(x)$  и определяется следующими выражениями:

$$[V_{Na}'] = \exp\left(\frac{-g_{vNa} + eV(x)}{kT}\right) , \quad (11.61)$$

$$[V_{Cl}^{\bullet}] = \exp\left(\frac{-g_{v_{Cl}} - eV(x)}{kT}\right), \quad (11.62)$$

где  $e$  – заряд электрона,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.

Было установлено, что  $g_{v_{Na}} = 0,65$  эВ и  $g_{v_{Cl}} = 1,21$  эВ, а поскольку условие электронейтральности  $[V_{Na}^{\prime}] = [V_{Cl}^{\bullet}]$  выполняется вдали от границы зерен, то согласно уравнениям (11.61) и (11.62), электростатический потенциал между границей зерна и его объемом равен:

$$V_{\infty} = \frac{1}{2e}(g_{v_{Na}} - g_{v_{Cl}}) = -0,28V. \quad (11.63)$$

Эта оценка показывает, что величина электростатического потенциала между границей зерна и его объемом весьма существенна.

Потенциал пространственного заряда изменяется при изменении концентрации дефектов в объеме кристаллической решетки вследствие нарушения стехиометрии или растворения ионов добавки. В случае введения в NaCl алиовалентной легирующей добавки, такой как CaCl<sub>2</sub>, реакция образования дефектов при включении ионов добавки в кристаллическую структуру NaCl может быть записана в виде:

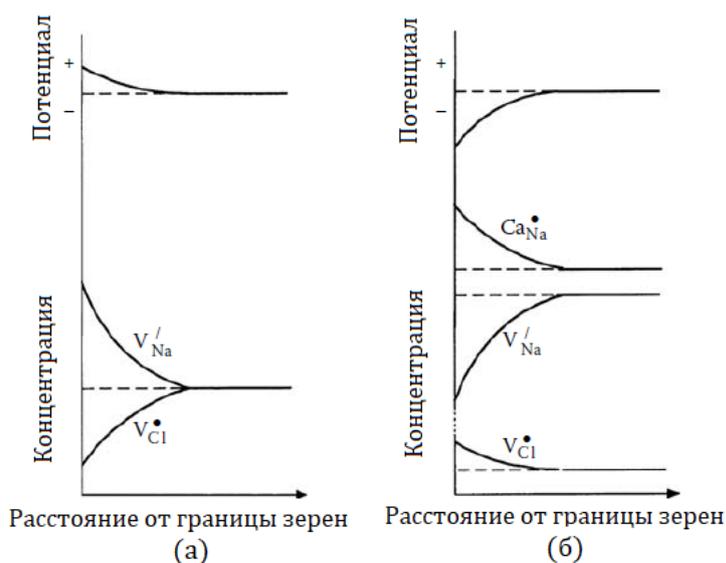
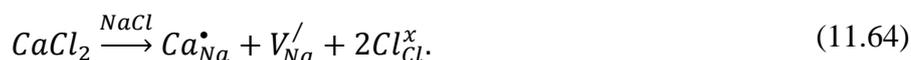


Рисунок 11.45. Схематическое изображение изменения электростатического потенциала и концентрации дефектов в зависимости от расстояния от границы зерна для: а) чистого NaCl, б) NaCl, легированного CaCl<sub>2</sub>

Дополнительные катионные вакансии образуются в объеме решетки, и для поддержания равновесия концентрация ионов  $Na^+$  на границе зерен снижается, а ионов  $Cl^-$  увеличивается. Как было отмечено в Главе 7, концентрация дефектов, вызванных примесями и легирующими добавками, обычно намного превышает концентрацию собственных дефектов, поэтому итоговым эффектом введения добавок является изменение знака электростатического потенциала. Результирующий отрицательный электростатический потенциал границ зерен заставит ионы Ca с положительным эффективным зарядом сегрегировать вблизи границ для образования пространственного заряда и поддержания электронейтральности объема кристаллической решетки. Изменения электростатического потенциала и концентрации дефектов в NaCl,

легированном кальцием, приведены на рисунке 11.45б. Концентрация катионных вакансий по-прежнему описывается уравнением (11.61), а вдали от границы ее можно записать в виде:

$$[V'_{Na}] = [Ca\dot{N}a] = \exp\left(\frac{-g_{vNa} + eV_{\infty}}{kT}\right). \quad (11.65)$$

Тогда разность потенциалов между границей и объемом зерна определяется следующим выражением:

$$V_{\infty} = \frac{1}{e}(g_{vNa} + kT \ln[Ca\dot{N}a]). \quad (11.66)$$

Этот электростатический потенциал положителен в разумном интервале значений концентрации катионов добавки.

Используя аналогичный подход можно показать, что добавление в решетку избыточных вакансий хлора приведет к уменьшению концентрации анионов на границе зерен, и повышению значения отрицательного потенциала  $V_{\infty}$ . Таким образом, при фиксированной температуре потенциал между границей и объемом зерна может изменяться от отрицательного до положительного в зависимости от концентрации дефектов. При некоторой концентрации дефектов потенциал равен нулю, и эта точка называется *изоэлектрической точкой*, которая аналогична изоэлектрической точке, обсуждаемой в Главе 4 для коллоидных суспензий. Изоэлектрическая точка зависит от концентрации дефектов, а также от температуры, как видно из уравнения (11.66) для NaCl. Существование изоэлектрической точки было подтверждено прямым наблюдением миграции малоугловых границ зерен в бикристаллах NaCl, находящихся под действием электрического поля [74]. Результаты, приведенные на рисунке 11.46 для бикристаллов NaCl с объемным содержанием примесей на уровне  $\sim 2$  ppm показывают, что при приложении электрического поля направление миграции границы меняется на противоположное при изменении температуры испытаний с 600 °C на 640 °C, что указывает на наличие изоэлектрической точки, лежащей для данного материала между двумя указанными температурами.

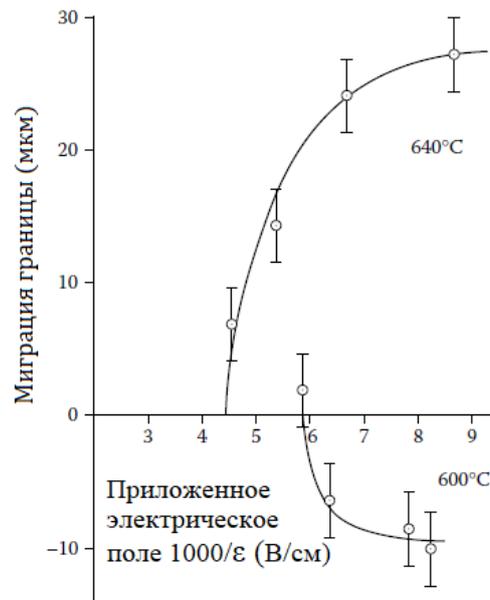


Рисунок 11.46. Миграция малоугловой границы зерна NaCl в зависимости от приложенного электрического поля. Изменение направления движения между 600 °C и 640 °C отражает изменение знака потенциала между границей и объемом зерна [74]

Существуют работы, подтверждающие справедливость концепции пространственного заряда для нескольких оксидных систем, включая  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [75],  $\text{MgO}$  [76],  $\text{ZrO}_2$  [77],  $\text{TiO}_2$  [75a, 75b],  $\text{BaTiO}_3$  [79] и  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  [80]. Особенно четко эта концепция проявляется в случае  $\text{TiO}_2$ . Детальное исследование сегрегации растворенных веществ показывает, что электростатический потенциал на границе зерен (и, следовательно, сегрегация алиовалентных растворенных веществ) зависит от уровня легирования, температуры и парциального давления кислорода. Как показано на рисунке 11.47 для  $\text{TiO}_2$ , легированного одновременно акцептором (Al) и донором (Nb), образцы с высоким содержанием алюминия демонстрируют сегрегацию Al на границе и обеднение границы донорами Nb, что соответствует наличию положительно заряженной границы и отрицательного пространственного заряда (отрицательный  $V_\infty$ ). С другой стороны, образцы с высоким содержанием ниобия показывают сегрегацию Nb на границе и обеднение границы атомами Al. Для образца с небольшим содержанием Nb не обнаружено заметной сегрегации или обеднения (рисунок 11.47б), и этот состав, по-видимому, находится вблизи изоэлектрической точки при температуре 1350 °С. Выше этой температуры наблюдалась сегрегация Al, а ниже – сегрегация Nb. Определение разности потенциалов  $V_\infty$  между границей зерна и его объемом (рисунок 11.48) показывает, что изоэлектрическая точка находится ближе к системе, легированной донорами. Это связано с тем, что сам  $\text{TiO}_2$  несколько нестехиометричен, а при высоких температурах происходит существенное собственное восстановление даже в окислительной атмосфере, поэтому требуется легирование донорами для того, чтобы компенсировать дефекты, вносимые восстановлением.

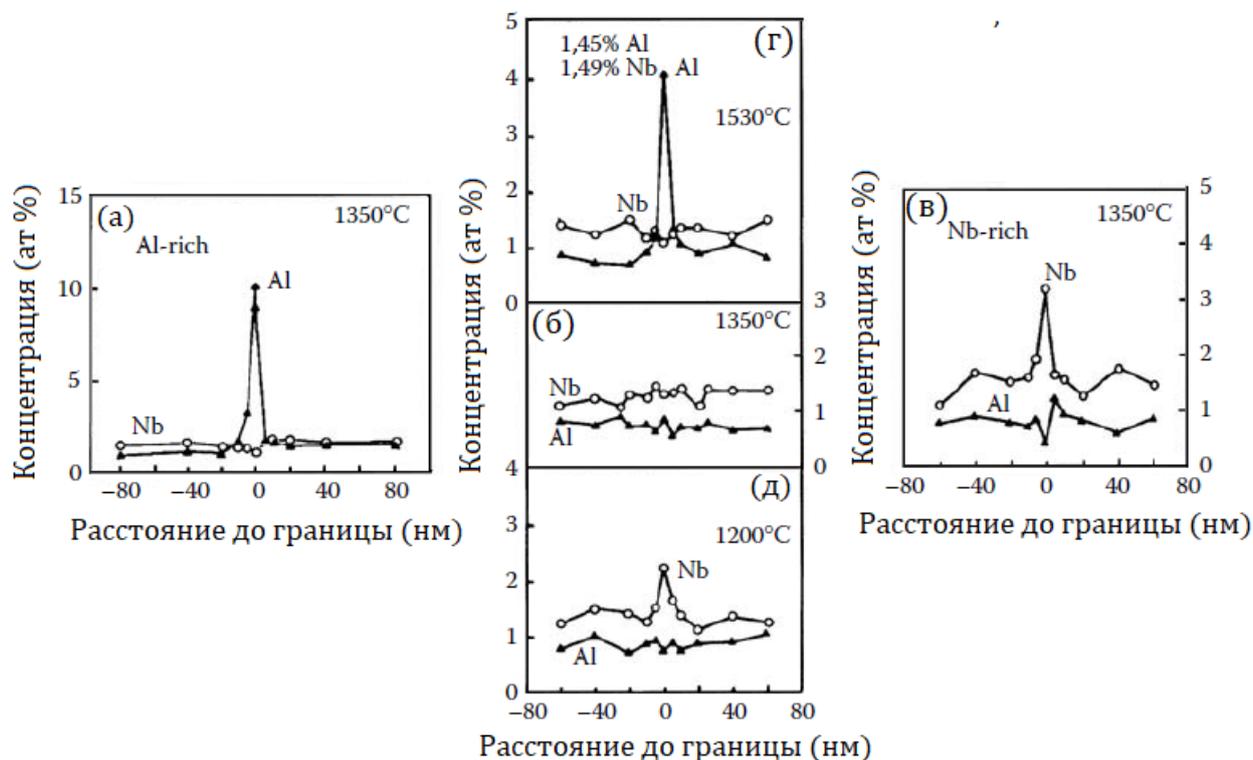


Рисунок 11.47. Результаты измерения распределения растворенных веществ вблизи границ зерен  $\text{TiO}_2$ , легированного одновременно различными концентрациями Al и Nb.

На рисунке (б) представлены результаты измерения образца, имеющего состав, близкий к изоэлектрической точке [78a, 78b]

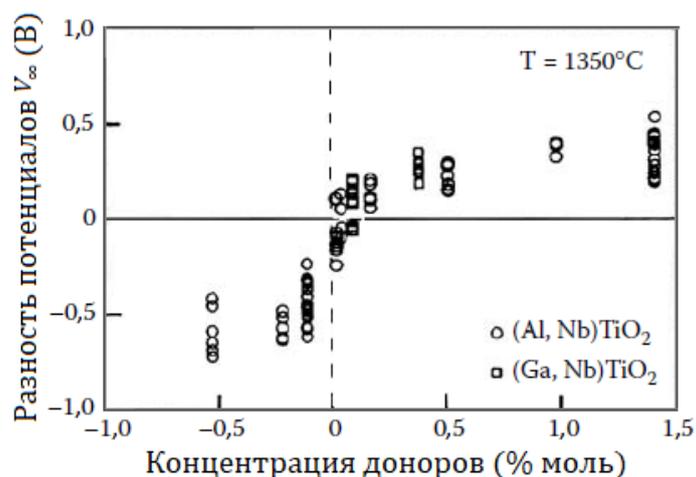


Рисунок 11.48. Разность потенциалов  $V_{\infty}$  между границей зерна и его объемом для  $TiO_2$  [78a, 78b]

#### 11.7.4. Влияние $MgO$ на $Al_2O_3$

Со времени, прошедшего с момента опубликования работы Кобла в 1961 году система  $Al_2O_3$ , легированная  $MgO$  стала одним из самых ярких примеров эффективности контроля микроструктуры керамик за счет применения добавок, образующих твердые растворы. Несмотря на легкость воспроизведения эксперимента по влиянию  $MgO$  на микроструктуру спеченной керамики  $Al_2O_3$  (см. рисунок 11.43), понять механизм действия  $MgO$  оказалось гораздо труднее. Одной из основных проблем ранних исследований было использование порошков, содержащих дополнительные примеси, маскирующие истинный эффект  $MgO$ . В обстоятельном обзоре Беннисона и Хармера [81] отмечается, что роль добавки в этой системе сейчас достаточно хорошо изучена, по крайней мере, на феноменологическом уровне.

Выделяют следующие механизмы влияния добавки  $MgO$ :

1.  $MgO$  реагирует с  $Al_2O_3$  с образованием мелких частиц второй фазы  $MgAl_2O_4$  из-за превышения предела растворимости  $MgO$  в  $Al_2O_3$ . Частицы второй фазы тормозят миграцию границ за счет действия силы Зинера и предотвращают аномальный рост зерен.

2.  $MgO$ , находясь в твердом растворе  $Al_2O_3$ , сегрегирует на границах зерен и снижает их подвижность, в связи с чем предотвращается аномальный рост зерен, поскольку поры могут оставаться прикрепленными к границе.

3.  $MgO$ , находясь в твердом растворе  $Al_2O_3$ , увеличивает скорость уплотнения за счет увеличения коэффициента объемной диффузии ионов  $Al$ , контролирующей скорость спекания (см. (11.53)). (Предполагается, что ионы кислорода быстрее диффундируют по границам зерен.) Быстрое уплотнение позволяет достичь высокой плотности до начала аномального роста зерен.

4.  $MgO$  снижает значение двугранного угла, изменяя отношение зернограничной и поверхностной энергии. Для поры постоянного объема уменьшение двугранного угла приводит к повышению площади границы, пересекаемой порой (см. рисунок 8.28), поэтому тормозящая миграцию границ сила увеличивается.

5.  $MgO$  увеличивает скорость поверхностной диффузии в  $Al_2O_3$ , тем самым увеличивая подвижность пор из-за ее зависимости от коэффициента поверхностной диффузии (см. уравнение (9.81)), позволяя порам перемещаться вместе с границей и предотвращая аномальный рост зерен.

В классическом эксперименте Джонсон и Кобл [82] доказали, что 1 механизм не обязательно приводит к достижению теоретической плотности, следовательно, этот

механизм можно исключить из дальнейшего рассмотрения. В указанном эксперименте прессованный порошок чистого  $Al_2O_3$  спекался в непосредственном контакте с практически равновесной двухфазной смесью шпинели  $MgAl_2O_4$  и  $Al_2O_3$ . Эксперимент был разработан для обеспечения возможности диффузии частиц  $MgO$  из прессовки шпинель/оксид алюминия в прессовку чистого  $Al_2O_3$  в концентрациях ниже предела растворимости. В результате эксперимента были получены образцы  $Al_2O_3$  с внешней стороной, характеризующейся высокой плотностью, наличием  $MgO$  и мелкозернистой структурой, и внутренней стороной, характеризующейся высокой пористостью и состоящей из чистого оксида алюминия с аномально крупными зёрнами. Механизм 5 сам по себе не может привести к увеличению скорости уплотнения. Увеличение коэффициента поверхностной диффузии приводит к ускоренному укрупнению микроструктуры (увеличению размера пор и размера зёрен), поэтому подвижность пор и скорость уплотнения фактически уменьшаются при любой заданной плотности.

В настоящее время считается, что добавки  $MgO$  в некоторой степени влияют на все ключевые параметры, контролирующие спекание  $Al_2O_3$  (такие, как  $D_l$ ,  $D_{gb}$ ,  $D_s$ ,  $\gamma_{gb}/\gamma_{sv}$  и  $M_b$ ), поэтому в определенной мере все механизмы 2–5 оказывают влияние [83a, 83b]. Степень влияния добавок  $MgO$ , по-видимому, зависит от их концентрации и состава исходных примесей в порошке  $Al_2O_3$ . Поверхностная диффузия, по-видимому, немного увеличивается, в то время как объемная диффузия или диффузия по границам зёрен могут немного увеличиваться или уменьшаться. Однако единственным наиболее важным механизмом влияния добавки  $MgO$  является способность значительно снижать подвижность границ зёрен, т.е. 2 механизм. Следствием этого значительного снижения подвижности границ является снижение склонности к аномальному росту зёрен (см. рисунок 9.50).

Также была выяснена важная роль  $MgO$  как *гомогенизатора микроструктуры*, действующего путем снижения анизотропии поверхностной и зернограничной энергии и подвижности границ зёрен, а также путем стабилизации микроструктуры – минимизации последствий, вызванных неоднородным уплотнением. Как было показано ранее (см. раздел 11.7.2),  $MgO$  оказывает влияние на ширину распределения двугранных углов без значительного изменения среднего значения угла, что может быть интерпретировано как эффективное снижение локальных изменений движущей силы спекания и роста зёрен, тем самым приводя к получению более однородной микроструктуры.

Байк и др. [84a-84c] изучали сегрегацию  $Ca$  и  $Mg$  на свободных поверхностях сапфира (монокристалл  $Al_2O_3$ ) и на границах зёрен поликристаллического  $Al_2O_3$ . Было установлено, что сегрегация  $Mg$  происходит на различных кристаллографически ориентированных поверхностях сапфира, в то время как сегрегация атомов  $Ca$  существенно зависит от ориентации поверхности. В экспериментах с поликристаллическим  $Al_2O_3$  исходный порошок  $Al_2O_3$  легировали контролируемым количеством  $CaO$  (100 ppm) или  $MgO$  (300 ppm) или их комбинацией  $CaO$  (100 ppm) и  $MgO$  (300 ppm). На образцах  $Al_2O_3$ - $CaO$  сегрегация была *анизотропной*, то есть только некоторые границы зёрен содержали высокую концентрацию  $Ca$ . С другой стороны, на образцах  $Al_2O_3$ - $CaO$ - $MgO$  распределение  $Ca$  по границам зёрен было более однородным. Предполагая, что сегрегация  $MgO$  на границах зёрен поликристалла происходит также эффективно, как и сегрегация на поверхности монокристалла, эти наблюдения позволяют объяснить эффективность  $MgO$  (изотропная сегрегация) и неэффективность  $CaO$  (анизотропная сегрегация) в качестве ингибитора роста зёрен в  $Al_2O_3$ .

Как было показано ранее, вариации плотности упаковки частиц в порошковой заготовке приводят к появлению эффекта избирательного уплотнения во время спекания, при котором области с более плотной упаковкой подвергаются локальному уплотнению, приводящему к образованию плотных, непористых областей, лежащих во все еще пористой структуре спекаемой заготовки. В этих областях быстрее происходит рост зёрен и обычно образуются условия для начала аномального роста зёрна. В соответствии со

своей способностью снижать подвижность границ зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксид магния подавляет рост зерен в плотных областях, тем самым позволяя пористым областям достичь высокой плотности без возникновения аномального роста зерен [85, 86]. Роль  $\text{MgO}$  в этом случае заключается в стабилизации микроструктуры при неоднородном уплотнении.

Другой особенностью, связанной с повышением однородности микроструктуры, является спекание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в присутствии небольшого количества жидкой фазы. Многие порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  содержат небольшие количества  $\text{SiO}_2$  и других примесей, образующих жидкую фазу и приводящих к появлению анизотропных (ограниченных) зерен аномального роста (см. раздел 9.6). Добавка  $\text{MgO}$  подавляет развитие таких аномальных зерен, что приводит к получению более однородной микроструктуры (рисунок 11.49). Кайссер и др. [87] провели эксперименты, в которых различные количества аортитового стекла добавлялись к порошкам  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащим небольшие количества примеси  $\text{SiO}_2$ , а для провоцирования аномального роста зерен добавлялись большие сапфировые сферы. В чистом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходил быстрый рост анизотропных зерен, и обнаружение любой анизотропии сапфировых сфер было затруднено. При добавлении 0,1 мас.%  $\text{MgO}$  зерна матрицы имели мелкую и равноосную форму, а сапфировые сферы характеризовались изотропным аномальным ростом. При добавлении 0,9 мас.% аортита сапфировые сферы росли аномально с огранкой вдоль базисных плоскостей, и добавление 0,1 мас.%  $\text{MgO}$  не подавило образование этой огранки. Результаты проведенных экспериментов показывают, что аномальный рост зерен в системах, содержащих жидкую фазу, может быть вызван анизотропным ростом границ, покрытых жидкой фазой.

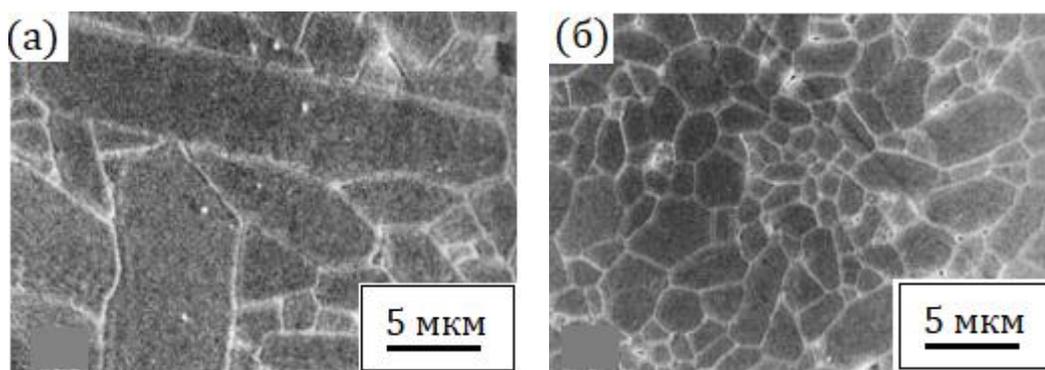


Рисунок 11.49. Микроструктуры плотного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и плотного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{MgO}$  (б). Добавление  $\text{MgO}$  приводит к более однородной зеренной структуре и меньшему размеру зерна [81]

## 11.8. СПЕКАНИЕ ПРИ ПРОТЕКАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ: РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ

*Реакционное спекание*, иногда называемое *реактивным спеканием*, представляет собой особый вид спекания, в котором химическая реакция исходных материалов и уплотнение порошковой заготовки происходят за один этап термообработки. Данный вид спекания можно разделить на два основных класса в зависимости от того, какие материалы им получают: однофазные или многофазные (композиты). Для порошковой заготовки, состоящей из смеси двух порошков реагентов, простейший пример реакционного спекания первого класса может быть описан уравнением (11.67) и показан на рисунке 11.50а. Во время спекания протекает реакция между двумя исходными порошками А (например,  $\text{ZnO}$ ) и В (например,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), сопровождающаяся уплотнением с образованием поликристаллического *однофазного* твердого вещества С (например,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ):



Более сложный пример реакционного спекания (второй класс), показанный на рисунке 11.50б, может быть описан уравнением (11.68). В этом случае при спекании протекает реакция между двумя исходными порошками D (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и E (например, циркон,  $\text{ZrSiO}_4$ ), сопровождающаяся уплотнением с образованием многофазного (*композиционного*) твердого вещества, состоящего из фазы F (муллит,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и G ( $\text{ZrO}_2$ ):

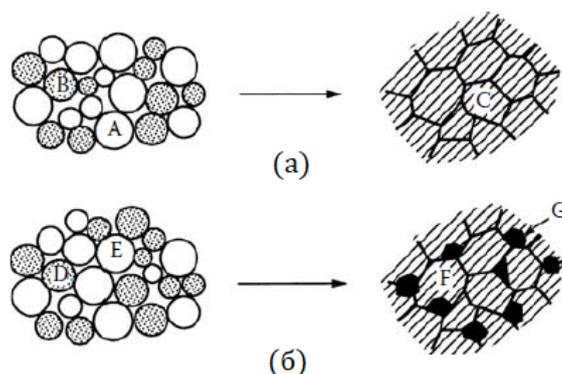
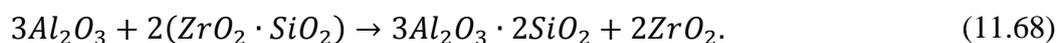


Рисунок 11.50. Схематическое изображение, иллюстрирующее получение: (а) однофазного твердого вещества С путем реакционного спекания заготовки из смеси двух порошков А и В; (б) многофазного твердого вещества, состоящего из матрицы F и включений G, путем реакционного спекания заготовки из смеси двух порошков D и E

Вариацией второго класса реакционного спекания является случай, при котором одна из фаз получаемого материал, скажем G, представляет собой жидкость. Это происходит, когда температура спекания лежит выше температуры эвтектики, что соответствует процессу *жидкофазного спекания*, подробно описанному в Главе 10. Далее ограничим рассмотрение реакционного спекания системами, в которых фазы получаемого материала являются твердыми.

Изменение энергии системы, вызванное протеканием химической реакции, намного превышает изменение энергии, вызванное сокращением площади поверхности (см. Главу 7), поэтому свободная энергия реакции может являться движущей силой процесса уплотнения. К сожалению, нет доказательств того, что энергия реакции может действовать непосредственно как движущая сила уплотнения. Преимуществом реакционного спекания при получении твердых веществ сложного состава является отсутствие этапа прокалки. Рассмотрим в качестве примера  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ . Обычный процесс получения плотного поликристаллического твердого вещества включает в себя: прокаливание рыхлой смеси порошков  $\text{ZnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с образованием однофазного порошка  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ; измельчение прокаленного порошка для разрушения агломератов; уплотнение порошка и спекание. При реакционном спекании реакция образования фазы  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  и ее уплотнение происходят за один цикл нагрева, поэтому этапы прокалки и последующего измельчения порошка исключаются.

Реакционное спекание имеет ряд недостатков, поэтому на практике этот процесс редко используется при производстве однофазных твердых веществ. Как было указано ранее, протекание реакций приводит к существенному изменению энергии системы, значительно превышающему по величине изменения, связанные с поверхностной энергией. По этой причине протекание реакций может привести к возникновению микроструктуры, препятствующей уплотнению. Пример такой микроструктуры приведен

на рисунке 11.51 для системы CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [88]. Другими недостатками являются риск образования в материале химически неоднородных областей (из-за незавершенной реакции), а также трудности, связанные с контролем микроструктуры.

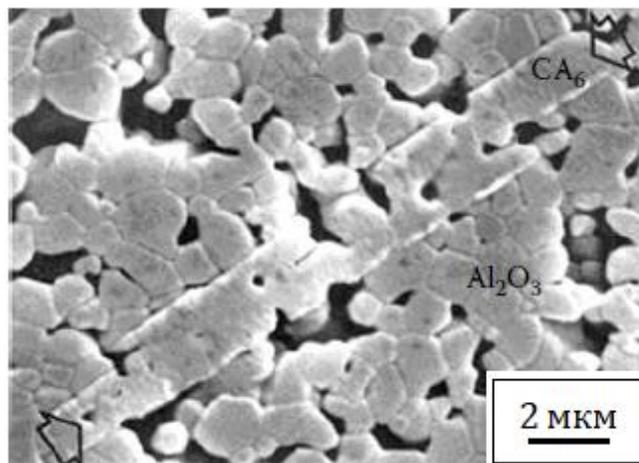


Рисунок 11.51. Микроструктура гексаалюмината кальция (CA<sub>6</sub>), образовавшегося во время уплотнения порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, смешанного с 5 мас.% CaO при спекании в течение 20 ч при 1330 °С. Фаза CA<sub>6</sub> пластинчатой формы во время твердофазной реакции и роста зерен копирует пористую матрицу Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и препятствует уплотнению. Сканирующая электронная микроскопия [88]

### 11.8.1. Влияние параметров процесса спекания

В зависимости от параметров процесса спекания, таких как размер частиц порошка, температура, скорость нагрева и величина приложенного давления, протекание химической реакции и уплотнение может происходить последовательно, параллельно или в некоторой комбинации. Химическую реакцию и уплотнение удобнее рассматривать в виде двух независимых процессов. Такой подход позволяет разрабатывать принципы прогнозирования характера влияния ключевых параметров процесса, что является полезным при выборе режимов спекания. [89, 90].

#### *Размер вступающих в реакцию частиц порошков*

Размерный эффект Херринга отражает влияние размера частиц порошка на скорость массопереноса при спекании (Глава 8). Скорость уплотнения зависит от размера частиц (или зерен)  $G$  как  $1/G^4$  для случая, когда уплотнение контролируется зернограничной диффузией, и как  $1/G^3$  для случая, когда уплотнение контролируется объемной диффузией. Для химических реакций, при которых продукт реакции образуется равномерно на поверхности частиц (см. рисунок 2.10 и уравнение (2.16)), скорость протекания реакции будет пропорциональна  $1/G^2$ , но если продукт реакции образуется неравномерно, то скорость будет пропорциональна  $1/G$ . Скорость уплотнения и скорость протекания химической реакции увеличиваются с уменьшением размера частиц (рисунок 11.52), однако более сильное влияние размер зерна оказывает на скорость уплотнения (из-за более сильной зависимости). Уменьшение размера частиц повышает скорость уплотнения относительно скорости протекания реакции.

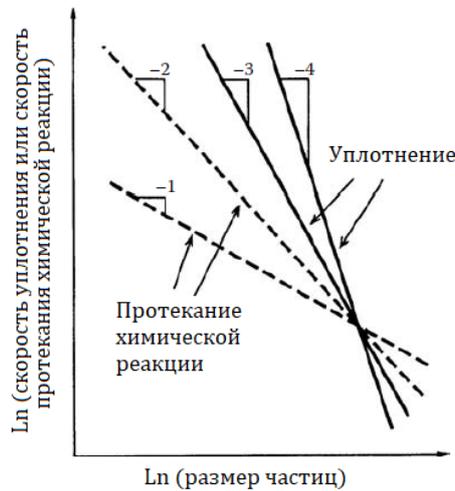


Рисунок 11.52. Возможное влияние размера частиц на скорость уплотнения и скорость протекания химической реакции при реакционном спекании порошковой смеси. При уменьшении размера частиц исходного порошка скорость уплотнения возрастает быстрее, чем скорость протекания химической реакции [90]

### Температура спекания

Хотя процессы уплотнения и протекания химической реакции наиболее вероятно будут происходить по различным механизмам, они связаны с диффузией и поэтому являются термически активированными. Следовательно, скорости этих процессов имеют аррениусовскую зависимость от температуры. Температурные зависимости скорости уплотнения и скорости протекания химической реакции схематически представлены на рисунке 11.53. Предполагается, что в приведенном примере энергия активации уплотнения превышает энергию активации химической реакции. В этом случае повышение температуры приводит к повышению скорости уплотнения относительно скорости протекания реакции.

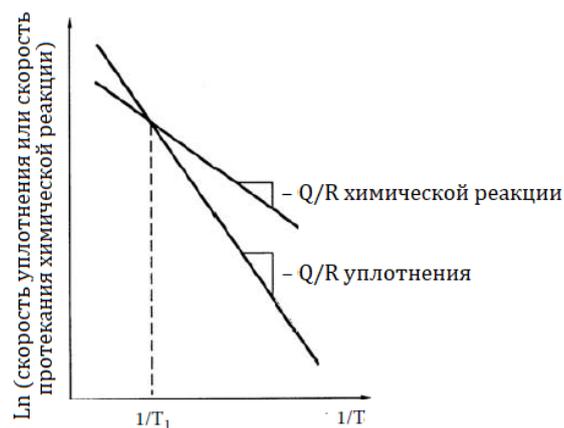


Рисунок 11.53. Возможное влияние температуры спекания на скорость уплотнения и скорость протекания химической реакции при реакционном спекании порошковой смеси (предполагается, что энергия активации уплотнения выше энергии активации реакции).

При более высокой температуре спекания скорость уплотнения возрастает быстрее, чем скорость протекания химической реакции [90]

## Приложенное давление

Приложение внешнего давления  $p_a$  увеличивает движущую силу уплотнения (Глава 8). Влияние приложенного давления на скорость протекания химической реакции трудно предсказать, но из-за сильного общего влияния на процесс уплотнения роль приложенного давления, вероятно, сводится к его способности ускорять процесс уплотнения, а не к какому-либо влиянию на процесс протекания химической реакции. На практике горячее прессование является одним из самых надежных способов обеспечения требуемой скорости уплотнения, относительно скорости протекания химической реакции.

## Траектория ведения процесса реакционного спекания

На рисунке 11.54 схематично показаны три различные траектории реакционного спекания, отличающиеся соотношением скоростей уплотнения и скоростей протекания реакции. Когда скорость химической реакции намного превышает скорость уплотнения (кривая А), реакция происходит преимущественно до начала стадии интенсивного уплотнения. Следовательно, уплотнение будет происходить при микроструктуре, состоящей из полностью прореагировавшего порошка. Кривая С показывает траекторию, при которой скорость реакции намного ниже скорости уплотнения. В этом случае уплотнение происходит без протекания какой-либо заметной химической реакции. Реакция происходит в уже полностью сформированной плотной микроструктуре. Кривая В представляет траекторию, при которой скорость реакции сопоставима со скоростью уплотнения.

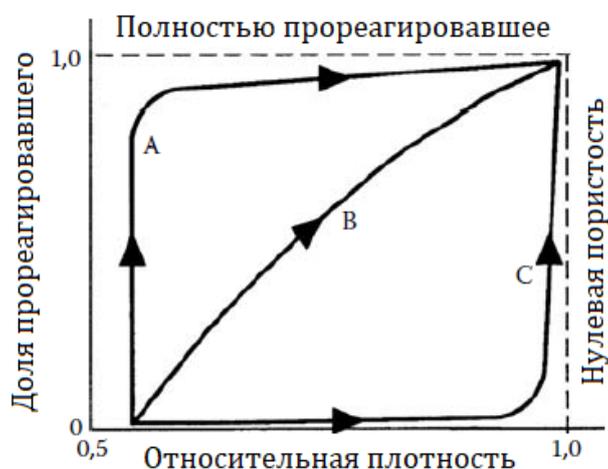


Рисунок 11.54. Схематическое изображение, показывающее три различные траектории ведения процесса реакционного спекания. Кривая А – для системы, в которой скорость реакции намного выше, чем скорость уплотнения; кривая В – для системы, в которой скорость реакции и скорость уплотнения примерно равны; кривая С – для системы, в которой скорость уплотнения намного выше скорости реакции [90]

Общий анализ влияния параметров процесса спекания позволяет сделать вывод о том, что наилучшей траекторией для реакционного спекания является такая траектория, при которой уплотнение завершается до того, как процесс химической реакции сможет значительно повлиять на развитие микроструктуры (кривая С), при условии, что существенные различия в молярных объемах реагентов и продуктов реакции отсутствуют. Однако на практике добиться такой траектории простым уменьшением размеров частиц или оптимизацией температуры спекания часто оказывается невозможным.

## 11.8.2. Экспериментальное наблюдение реакционного спекания

Системы, в которых два простых оксида реагируют с образованием сложного оксида, являются полезными примерами для исследования процесса получения *однофазной* керамики путем реакционного спекания из-за имеющихся данных о механизмах реакции [91] и относительной простоте реагентов и продуктов реакции. Двумя примерами являются образование феррита цинка по формуле (11.67) и образование цинковой шпинели в результате реакции между порошками ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



Рассмотрение этих двух систем, имеющих как сходства, так и различия, может быть использовано для иллюстрации влияния процесса химической реакции на уплотнение и эволюцию микроструктуры спекаемого материала. Для обеих систем молярный объем реагентов практически равен молярному объему продукта реакции. Реакция идет быстро и завершается до начала стадии интенсивного уплотнения, поэтому траектории ведения процесса реакционного спекания соответствует кривой А (рисунок 11.54), а не более благоприятной кривой С.

Анализ результатов реакционного спекания этих двух систем показывает значительные различия. В системе ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [92], протекающая химическая реакция приводит к небольшому изменению объема порошковой прессовки. Несмотря на менее благоприятную траекторию ведения процесса реакционного спекания, все равно удается достичь высокого значения плотности получаемого материала (> 95% от теоретического значения), сопоставимого с плотностью материала, получаемого спеканием заготовки из однофазного порошка ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 11.55). В системе ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> протекающая химическая реакция приводит к увеличению объема спекаемой заготовки на 25–30% из-за чего процесс уплотнения такой системы идет значительно хуже, чем у системы, состоящей из однофазного порошка ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (рисунок 11.56) [93].

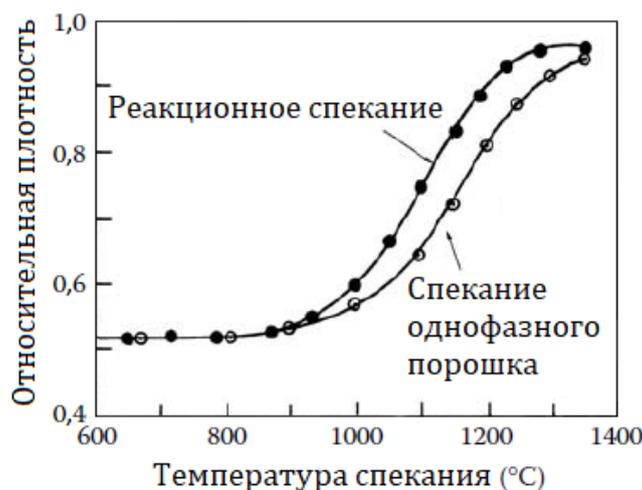


Рисунок 11.55. Температурная зависимость относительной плотности материала, получаемого реакционным спеканием порошковой смеси ZnO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и спеканием однофазного порошка ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Образцы нагревали с постоянной скоростью, равной 5 °C/мин [92]

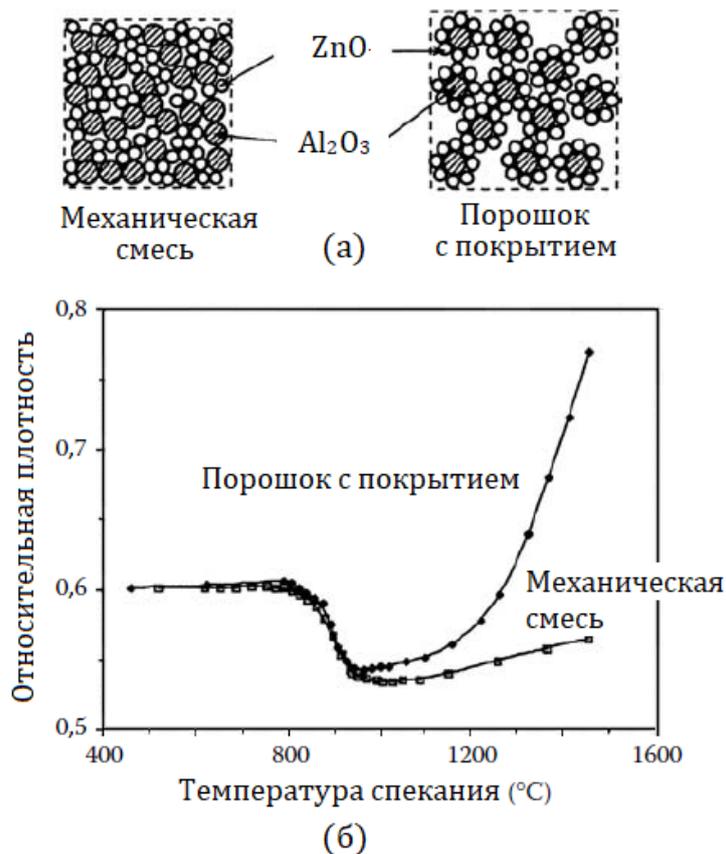


Рисунок 11.56. Влияние однородности распределения исходных реагентов на уплотнение при реакционном спекании системы ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (а) схематическое изображение, показывающее распределение порошков ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спекаемых заготовках (поперечное сечение), полученных из механически перемешанных порошков и порошков с покрытием; (б) температурные зависимости относительной плотности, показывающие значительное повышение уплотнения при использовании порошков с покрытием [93]

Причины существенного различия в кинетике уплотнения систем ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, по-видимому, кроются в изменении микроструктуры, вызванном протеканием химической реакции. Эти изменения микроструктуры в свою очередь могут быть связаны с различным механизмом реакций, протекающих в двух системах. Химическая реакция между ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит по механизму встречной диффузии по Вагнеру, при которой катионы мигрируют в противоположных направлениях, а ионы кислорода остаются практически неподвижными. В этом случае продукт реакции ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> образуется как на частицах ZnO, так и на частицах Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вызывая лишь небольшое нарушение упаковки частиц, не оказывающее существенного влияния на последующее уплотнение. Механизм протекающей между ZnO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> реакции до конца не выяснен, однако предполагается, что эта реакция происходит по твердофазному механизму, скорость которого контролируется диффузией ионов Zn<sup>2+</sup> через слой ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, образованный на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или по механизму реакции газ-твердое тело между парами ZnO и частицами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [91]. В любом случае, продукт реакции будет образовываться преимущественно на исходных частицах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, объединенных в непрерывную (перколяционную) сетку. Это будет препятствовать последующему уплотнению спекаемого материала. Однако спекание может быть улучшено. Одним из способов улучшения спекания является приложение давления на стадии спекания, следующей за стадией окончания реакции. Приложение давления приводит к разрушению

образовавшейся сетки и повышению плотности упаковки частиц. Другим способом улучшения спекания является оптимизация упаковки частиц в исходной порошковой заготовке для минимизации последующих нарушений упаковки, вызванных протеканием реакции. Нанесение покрытия ZnO на частицы  $Al_2O_3$  (в отличие от обычного механического перемешивания порошков) приводит к повышенной скорости уплотнения, которая может быть близка к скорости уплотнения однофазного порошка  $ZnAl_2O_4$ .

Из-за сложностей, с которыми обычно сталкиваются при производстве высокоплотной однофазной керамики методом реакционного спекания, этот метод больше подходит для производства *композитов*, как класса материалов, предполагающих наличие неоднородностей микроструктуры. Например, для изготовления керамик, упрочненных частицами  $ZrO_2$  путем организации реакции замещения, описанной уравнением (11.68). Для этой системы существуют различные объяснения характера реакции и последовательности этапов протекания реакции и уплотнения. В работе Клауссена и Яна [94] приведен пример реакционного спекания, при котором протекание химической реакции инициируется после завершения процесса уплотнения. Используя двухступенчатый режим нагрева (рисунок 11.57), авторы достигли практически полного уплотнения при температуре  $\sim 1450$  °C, а реакция между  $ZrSiO_4$  и  $Al_2O_3$  инициировалась при более высоких температурах и продолжалась до  $\sim 1600$  °C. Полученный композит состоял из дисперсных частиц моноклинного и тетрагонального  $ZrO_2$ , расположенных в матрице муллита (рисунок 11.58). Результаты работ Ди Рупо и др. [95] демонстрируют, что при горячем прессовании и свободном спекании при температуре 1450 °C процессы химической реакции и уплотнения протекают одновременно. Наблюдаемое в работе Янгуан и Брук [90] поведение системы при реакционном спекании отличается от наблюдений, выполненных как Клауссенем и Хан, так и Ди Рупо и др, представляя собой промежуточный вариант. Такое различие в результатах, скорее всего, является следствием отличия составов и размеров частиц исходных порошков. Исходные порошки могли иметь разные примеси и подвергаться разной степени размола. Порошки, уплотнение которых происходит до начала химической реакции, обладают меньшим размером зерна и более высоким уровнем содержания примесей.



Рисунок 11.57. Схема реакционного спекания порошковых смесей  $ZrSiO_4-Al_2O_3$ . В точке А с помощью рентгеноструктурного анализа обнаруживаются фазы  $ZrSiO_4$  и  $Al_2O_3$ ; в точке В обнаруживаются фазы муллита и  $ZrO_2$  (реакция образования муллита завершена) [94]

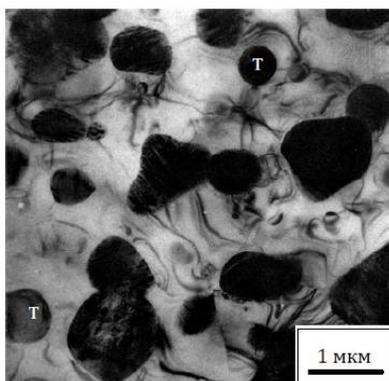


Рисунок 11.58. Микрофотография структуры образца  $ZrO_2$ -муллит, полученного реакционным спеканием порошковых смесей  $ZrSiO_4-Al_2O_3$ . Отжиг материала составлял 1 ч. Более крупные двоянные частицы представляют собой моноклинный  $ZrO_2$ , а мелкие частицы (обозначенные как Т) – тетрагональные  $ZrO_2$ . Обратите внимание на значительные контуры напряжений в матрице муллита. Просвечивающая микроскопия, светлое поле [94]

В качестве процесса технологического производства металлокерамических композитов, в которых металлическая фаза обеспечивает повышение вязкости разрушения, было исследовано реакционное спекание, развивающееся по реакции замещения. Примером является получение  $Al_2O_3$ , упрочненного Ni, из смеси порошков Al и NiO по следующей реакции:



При температурах спекания, равных 1600–1700 °С была достигнута плотность, равная 96–98% от теоретического значения [96].

Интересными примерами использования метода реакционного спекания являются получение однофазного муллита и композита муллит-SiC из частиц порошка  $Al_2O_3$  и SiC, покрытых слоем аморфного  $SiO_2$  (рисунок 11.59). Этот процесс, разработанный Саксом и др. [97] и называемый *переходным спеканием по механизму вязкого течения*<sup>97</sup>, заключается в быстром уплотнении за счет вязкого течения  $SiO_2$  и последующей реакции между частицами  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  (при более высокой температуре), приводящей к формированию требуемой фазы муллита или муллита, упрочненного частицами SiC.

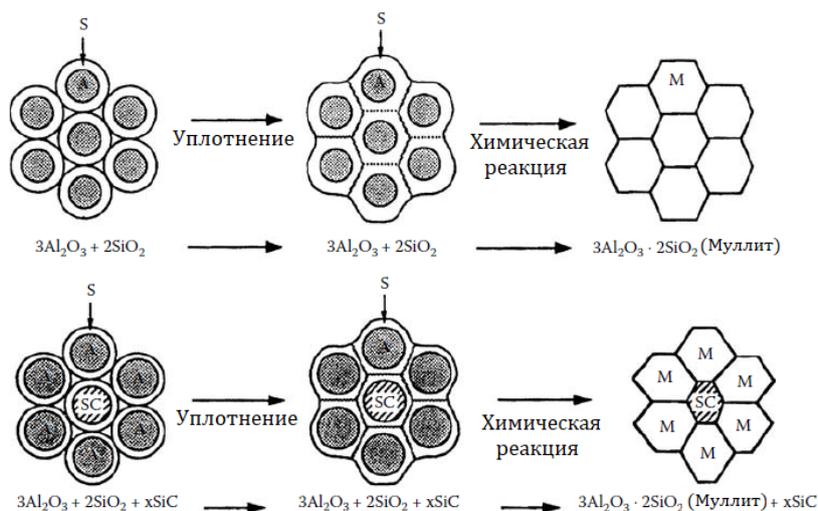


Рисунок 11.59. Схематическое изображение процесса переходного вязкого спекания для однофазного муллита (сверху) и композита муллит-SiC (внизу). Обозначения: S – SiO<sub>2</sub>, A – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SC – SiC, M – муллит [97]

<sup>97</sup> В иностранной литературе используется термин transient viscous sintering (прим.ред.)

## 11.9. СПЕКАНИЕ ПО МЕХАНИЗМУ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ В ПРИСУТСТВИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Описанные в Главе 5 золь-гель методы могут быть использованы для получения пористых гелей в форме пленок или монолитных (объемных) изделий, а также для получения тонкодисперсных порошков, обычно являющихся аморфными. Если полученный материал может кристаллизоваться, то в процессе перехода высушенного геля или порошковой заготовки в плотную керамику, при спекании по механизму вязкого течения, процессы *кристаллизации* и уплотнения могут происходить параллельно, последовательно или в некоторой комбинации. Вязкость кристаллической фазы значительно превышает вязкость аморфной фазы того же химического соединения, поэтому спекание поликристаллического материала требует приложения больших усилий, чем спекание аморфных материалов. В связи с этим наиболее благоприятной траекторией ведения процесса спекания аморфных материалов является достижение максимальной плотности до начала интенсивного процесса кристаллизации. Если заменить на рисунке 11.54 процесс химической реакции на процесс кристаллизации, то наиболее благоприятной траекторией ведения процесса будет траектория С.

### 11.9.1. Влияние параметров процесса

По аналогии с описанным выше реакционным спеканием, процессы кристаллизации и уплотнения удобнее рассматривать как пару независимых процессов, что дает возможность качественно оценить влияние ключевых параметров процесса спекания на относительные скорости уплотнения и кристаллизации.

#### *Вязкость*

Вязкость аморфной фазы может изменяться в зависимости от температуры спекания или при изменении химического состава. Рассмотрение влияния вязкости на процессы спекания и кристаллизации является более целесообразным, чем рассмотрение влияния отдельных параметров – температуры или химического состава. Скорость спекания по механизму вязкого течения обратно пропорциональна вязкости  $\eta$  (Глава 8). При спекании в условиях постоянной температуры (при изотермической выдержке) вязкость системы  $\eta$  является постоянной, и степень уплотнения по истечении времени спекания  $t$  пропорциональна  $t/\eta$ . При спекании в условиях постоянной скорости нагрева значение вязкости  $\eta$  зависит от времени и степень уплотнения пропорциональна  $\int dt/\eta$ . Влияние вязкости на кинетику кристаллизации было рассмотрено в работе Заржицкого [98]. Для условий фиксированного количества образующихся центров кристаллизации (зародышей) и постоянного значения термодинамического барьера образования зародышей было показано, что степень кристаллизации также зависит от величины  $t/\eta$  или при  $\eta$ , изменяющейся со временем, от величины  $\int dt/\eta$ . Поскольку степень уплотнения и кристаллизации пропорциональны той же самой функции вязкости, то любой параметр спекания, изменяющий вязкость, будет оказывать влияние на оба процесса, причем одинаковым образом (в заданный момент времени объемная доля образовавшихся кристаллов будет пропорциональна значению плотности). Следовательно, изменение вязкости не может быть использовано только для изменения степени уплотнения без изменения степени кристаллизации, и наоборот.

### *Размер пор*

Процесс кристаллизации не зависит от размера частиц аморфной фазы, но согласно теории спекания по механизму вязкого течения (Глава 8) скорость уплотнения обратно пропорциональна размеру пор  $r$ . Если поры мелкие, то спекание идет быстрее, при этом размер пор не оказывает влияния на движущую силу кристаллизации. Снижение размера пор является одним из наиболее эффективных методов увеличения отношения скорости уплотнения к скорости кристаллизации. Однако на практике стремиться получить слишком мелкие поры (например, менее  $\sim 5$  нм) не стоит, поскольку скорость спекания может стать настолько большой, что закрытая пористость будет достигаться еще до полного выгорания органических компонентов, присутствующих в материале, полученном, например, золь-гель методом. Оставшиеся в спеченном материале примеси могут привести к значительному снижению его свойств.

### *Приложенное давление*

Приложение давления может быть эффективным способом увеличения скорости уплотнения если величина приложенного давления существенно превышает величину напряжения, вызванного спеканием  $\Sigma$  (Глава 8). Для пор радиусом  $r$  напряжение, вызванное спеканием, можно принять равным  $\approx \gamma_{sv}/r$ , где  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар. Приняв  $\gamma_{sv} \approx 0,25$  Дж/м<sup>2</sup> и  $r = 10$  нм, получим  $\Sigma \approx 25$  МПа – значение, сопоставимое с давлением, доступным при горячем прессовании. Следовательно, можно предположить, что горячее прессование будет давать существенно больший эффект при спекании материалов, содержащих поры большего размера. Приложенное давление обычно слабо влияет на кристаллизацию, но в некоторых случаях это влияние нельзя игнорировать. Кристаллизация часто приводит к сокращению удельного объема, а приложение внешнего давления может ускорить этот процесс.

### *Скорость нагрева*

Уплотнение зависит от вязкого течения материала, но кристаллизация зависит от двух кинетических процессов: зародышеобразования и роста зародышей. Образование центров кристаллизации зависит от вязкости, но также и от переохлаждения; поэтому увеличение скорости нагрева при более низких температурах, когда скорость зародышеобразования кристаллов высока, может задержать начало кристаллизации. При использовании такого подхода более высокая плотность изделия может быть достигнута при заданной доле кристаллизации.

## **11.9.2. Анализ спекания по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации**

Существует два основных подхода к анализу влияния кристаллизации на процесс уплотнения. В первом подходе, предложенном Ульманом и др. [99] результаты представляются в виде диаграммы *время-температура-превращение* (ВТП)<sup>98</sup>, демонстрирующей температурные и временные условия, при которых будут происходить процессы кристаллизации и уплотнения. Диаграммы ВТП используются металлургами для оценки влияния предыстории термической обработки на фазовые превращения, особенно в отношении сталей. В другом подходе, разработанном Шерером [100],

<sup>98</sup> иностранной литературе используется термин time-temperature-transformation (TTT) diagram (прим.ред.)

кристаллы, образующиеся во время спекания, рассматриваются как *жесткие включения* в вязкой матрице, и их влияние на уплотнение анализируется путем адаптации теории спекания с жесткими включениями, обсуждение которой было приведено ранее в этой главе.

### Диаграммы ВТП

Пример диаграммы ВТП для процесса кристаллизации стекла приведен на рисунке 11.60. Кривая обычно имеет С-образную форму и показывает время начала (а иногда и окончания) кристаллизации при заданной температуре. Если спекание должно быть завершено до начала кристаллизации, то необходимо выбрать такие условия, при которых материал всегда будет оставаться слева от кривой  $C_s$ , отражающей начало кристаллизации. Максимум на кривой, соответствующий температуре  $T_{max}$ , показывает максимальную скорость кристаллизации.

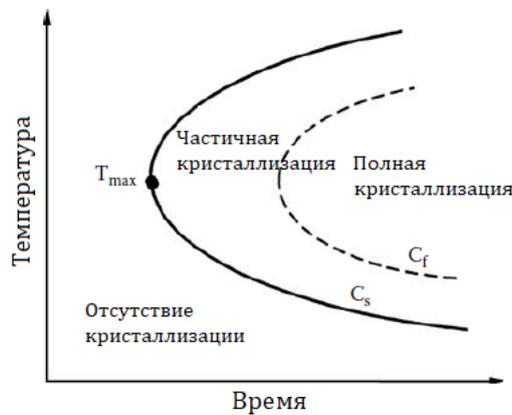


Рисунок 11.60. Схема, показывающая области на диаграмме время-температура-превращение (ВТП), для процесса кристаллизации аморфного материала

При построении диаграммы ВТП [101], в предположении постоянства скорости образования и роста зародышей (что применимо, в случае малого объема кристаллизованного материала), объемная доля кристаллов, образованных при заданной термической обработке, может быть рассчитана по уравнению Аврами [102]:

$$v = 1 - \exp\left(-\frac{\pi I_v u^3 t^4}{3}\right) \approx \frac{\pi I_v u^3 t^4}{3}, \quad (11.71)$$

где  $I_v$  – скорость образования зародышей,  $u$  – скорость роста зародышей,  $t$  – время.

Определение  $v$  из уравнения (11.71) опирается на теоретический расчет или экспериментально измеренные значения  $I_v$  и  $u$ . Согласно классической теории, скорость образования зародышей, определяемая как количество стабильных центров кристаллизации, образующихся в единице объема не кристаллизованного материала за единицу времени, задается следующим выражением [103]:

$$I_v \sim \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_n}{kT}\right), \quad (11.72)$$

где  $\Delta G^*$  – свободная энергия образования зародыша,  $\Delta G_n$  – свободная энергия активации процесса миграции атомов через границу раздела между зародышем и не кристаллизованным материалом,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $T$  – абсолютная температура.

По мере того, как температура опускается ниже уровня ликвидуса, скорость зародышеобразования быстро увеличивается из-за увеличения термодинамической движущей силы кристаллизации. Дальнейшее охлаждение приводит к тому, что скорость зародышеобразования снижается из-за уменьшения подвижности атомов. Эта вариация скорости приводит к формированию С-образной кривой ВТП (рисунок 11.60) с максимальной скоростью кристаллизации при  $T_{max}$ . При температурах, лежащих ниже  $T_{max}$ , скорость роста кристалла может быть аппроксимирована следующим выражением:

$$u \sim T \exp\left(-\frac{\Delta G_c}{kT}\right), \quad (11.73)$$

где  $\Delta G_c$  – свободная энергия активации миграции атомов через границу раздела между кристаллом и некристаллизованным материалом. Обычно предполагается, что  $\Delta G_n \approx \Delta G_c$  и обе они равны энергии активации  $Q$  вязкого течения, определяемой выражением:

$$\eta = \eta_0 \exp\frac{Q}{RT}, \quad (11.74)$$

где  $\eta_0$  – постоянная, а  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Подстановка  $Q$  в уравнения (11.72) и (11.73) для определения  $I_v$  и  $u$  с последующей подстановкой этих величин в уравнение (11.71) приводит к получению следующего выражения:

$$v \sim \left(\frac{t}{\eta}\right)^4 T^3 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right). \quad (11.75)$$

Для зародыша сферической формы значение  $\Delta G^*$  определяется выражением:

$$\Delta G^* = \frac{(16\pi/3)\gamma_{sl}^3}{(\Delta G_v)^2}, \quad (11.76)$$

где  $\gamma_{sl}$  – энергия границы раздела кристалл-жидкость,  $\Delta G_v$  – изменение свободной энергии на единицу кристаллизованного объема.

Рассмотрим процесс уплотнения. Время, необходимое для достижения максимальной плотности во время спекания по механизму вязкого течения, приблизительно равно (см. уравнение (8.65)):

$$t_f \approx \frac{\eta}{\gamma_{sv} N^{1/3}} \approx \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \left(\frac{\eta r}{\gamma_{sv}}\right). \quad (11.77)$$

Таким образом, значение  $t_f$  можно найти, если известны радиус поры  $r$ , удельная поверхностная энергия границы раздела стекло-пар  $\gamma_{sv}$  и вязкость  $\eta$ .

На рисунке 11.61 приведен пример ВТП диаграммы, построенной для силикагеля с использованием данных о вязкости, полученных Саксом и Ценгом [104] при исследовании кривых спекания. Для сравнения приведена диаграмма, построенная с использованием данных о вязкости обычного сухого оксида кремния. Сначала были определены значения  $I_v$  и  $u$ , затем их подставляли в уравнение (11.71) для нахождения условия кристаллизации для заданной объемной доли кристаллов  $v$ . Значение  $v = 10^{-6}$  было принято за точку начала кристаллизации. На рисунке показаны две кривые ВТП, одна для «влажного» диоксида кремния с высоким содержанием гидроксида, а другая для сухого диоксида кремния. Вязкость «влажного» диоксида кремния настолько ниже

вязкости сухого диоксида кремния, что кривая ВТП существенно смещается в сторону гораздо меньших времен при любой температуре процесса. Полученные кривые показывают хорошее согласие с экспериментальными данными Сакса и Ценга по кристаллизации.

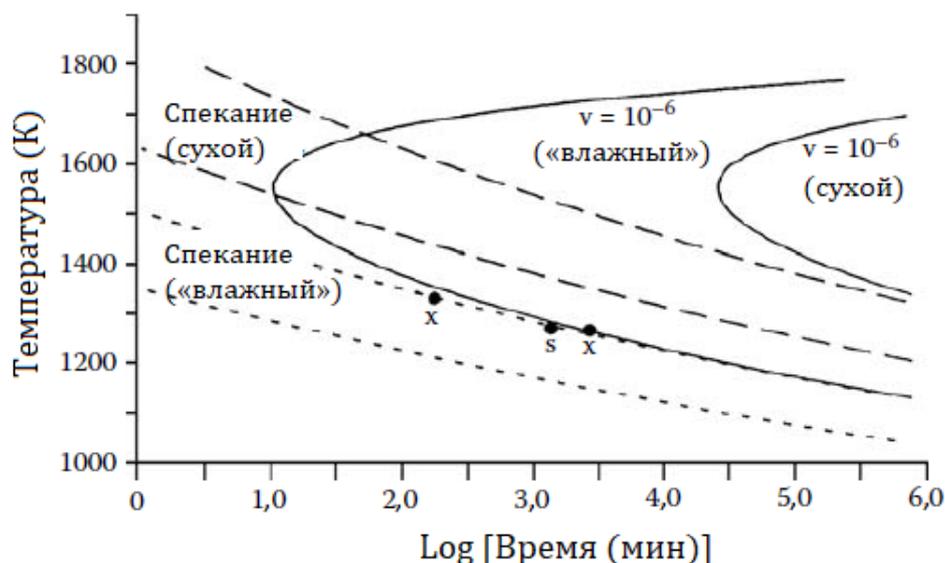


Рисунок 11.61. Кривые спекания (пунктирные линии) и кристаллизации (сплошные линии) для сухого и «влажного» диоксида кремния (с более высоким содержанием гидроксида). Более низкая вязкость «влажного» диоксида кремния приводит к сдвигу кривых в сторону меньшего времени при любой температуре спекания. Точкой *x* обозначены эксперименты, которые привели к кристаллизации и плохому спеканию, а точкой *s* – эксперименты, которые привели к образованию спеченных стекол без кристаллизации [99]

Пунктирные кривые на рисунке 11.61 представляют собой время достижения максимальной плотности  $t_f$ , рассчитанное с использованием уравнения (11.77), для двух систем, содержащих поры размером 5 нм и 500 нм. Если кривая спекания не пересекает кривую кристаллизации, то уплотнение может быть завершено до того, как произойдет кристаллизация, которая может быть обнаружена. В соответствии с вышеописанным, гели с меньшим размером пор спекаются быстрее, поэтому вероятность их кристаллизации до завершения процесса спекания снижается.

#### *Анализ в терминах спекания в присутствии жестких включений*

Подход, основанный на анализе диаграмм ВТП, применим только в случае малой объемной доли кристаллов. При большой объемной доле кристаллов их присутствие в спекающейся системе может оказывать влияние на скорость уплотнения. Шерер [100] провел анализ влияния кристаллизации на спекание аморфной матрицы тем же методом, который был им использован при анализе спекания в присутствии жестких включений, описанным ранее в этой главе.

По сравнению с приведенными ранее соображениями, размер и объемная доля кристаллов (т.е. включений) увеличиваются во время спекания, что должно быть учтено при анализе.

Влияние кристаллизации на спекание зависит от того, где образуются кристаллы и от характера процесса кристаллизации. Шерер рассмотрел случай, когда скорость зародышеобразования относительно низка, а скорость роста зародышей высока. Как показано на рисунке 11.62, кристаллы вырастают до размеров, превышающих масштаб микроструктуры геля, поэтому объемная доля образовавшихся кристаллов может быть легко рассчитана. Из рисунка 11.62 с очевидностью следует, что если кристаллизация

происходит до момента достижения заготовкой значительного уплотнения, то существенное количество пор будет захвачено образующейся зоной кристаллизации, и достижение высокой плотности будет затруднено.

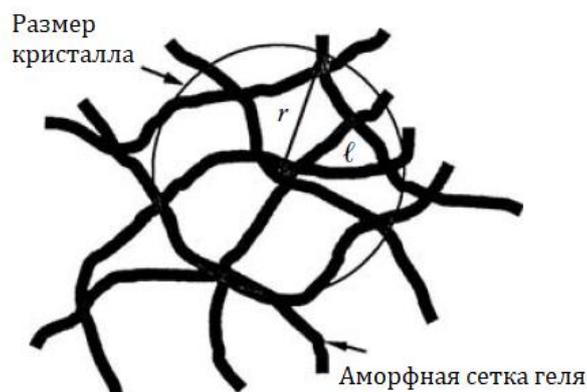


Рисунок 11.62. Схематическое изображение, иллюстрирующее кристаллизацию аморфной сетки геля при низкой скорости зародышеобразования и высокой скорости роста зародышей. Отдельные кристаллы имеют большие размеры по сравнению с масштабом сетки геля. Для того, чтобы радиус кристалла вырос до  $r$ , фронт кристаллизации должен пройти путь длиной  $l$  [100]

Поскольку при спекании с постоянной скоростью нагрева эффекты кристаллизации предсказывать проще, ограничим дальнейшее рассмотрение спеканием в условиях изотермической выдержки. Скорость линейного уплотнения свободной матрицы (т.е. стекла) может быть найдена из моделей спекания по механизму вязкого течения, описанных в Главе 8. Уравнение Маккензи и Шаттлворта, используемое из-за его простой формы, дает:

$$\dot{\epsilon}_{fm} = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \left( \frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} \right) \left( \frac{1}{\rho} - 1 \right)^{2/3}, \quad (11.78)$$

где  $\gamma_{sv}$  – энергия границы раздела твердое тело-пар,  $N$  – количество пор в единице объема твердой фазы,  $\rho$  – относительная плотность стекла.

Для самосогласованной модели предполагается, что линейная скорость уплотнения композита с объемной долей кристаллов равной  $v$  соответствует уравнению (11.35):

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{(1-v)\dot{\epsilon}_{fm}}{1+v(4G_c/3K_m)}. \quad (11.79)$$

Поскольку усадка заготовки полностью определяется уплотнением матрицы, линейную скорость уплотнения можно записать в виде:

$$\dot{\epsilon}_c = (1-v) \frac{1}{3\rho} \left( \frac{d\rho}{dt} \right). \quad (11.80)$$

Приравняв правые части уравнений (11.79) и (11.80) и подставляя  $\dot{\epsilon}_{fm}$  из уравнения (11.78) получим:

$$\frac{d\rho}{d\theta} = \frac{3}{2} \left( \frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \left( \frac{\rho^{1/3}(1-\rho)^{2/3}}{1+v(4G_c/3K_m)} \right), \quad (11.81)$$

где

$$\theta = \left( \frac{\gamma_{sv} N^{1/3}}{\eta} \right) t. \quad (11.82)$$

Оценка уравнения (11.81) требует некоторых предположений о реологии системы. Шерер ввел предположение о соотношении, следующем из самосогласованной теории:

$$1 + v(4G_c/3K_m) = \frac{(1+v_c)(1-v)}{1+v_c-3(1-v_c)v}, \quad (11.83)$$

где  $v_c$  – коэффициент Пуассона композита, приблизительно определяемый выражением (11.84).

$$v_c = \frac{v}{5} + \left( \frac{1-v}{2} \right) \left( \frac{\rho}{3-2\rho} \right)^{1/2}. \quad (11.84)$$

Предполагая гомогенное зарождение и рост, т.е. постоянство значений  $I_v$  и  $u$ , Шерер вывел следующее уравнение для  $v$  через параметр  $C$  и функцию плотности:

$$v = 4C\rho \int_0^\theta \exp \left[ -4C \int_{\theta'}^\theta \rho(\theta'') \theta''^3 d\theta'' \right] \theta'^3 d\theta', \quad (11.85)$$

где

$$C = \frac{(\pi/3)I_v u^3}{\gamma_{sv} N^{1/3}/\eta}. \quad (11.86)$$

Используя уравнение (11.77) для  $t_f$ , получим, что значение  $C$  определяется выражением:

$$C = \frac{\pi}{3} I_v u t_f^4. \quad (11.87)$$

Сравнение выражений (11.87) и (11.71) показывает, что  $C$  представляет собой объемную долю кристаллов, появляющихся за время, необходимое для полного уплотнения свободной матрицы.

Если зафиксировать значения  $C$ , то параметры  $v$  и  $\rho$  могут быть найдены путем численного решения уравнений (11.81) и (11.71). Результаты показывают, что кинетика уплотнения сильно зависит от величины  $C$ . При низких значениях  $C$  пористость может быть устранена практически полностью (рисунок 11.63а). Однако при больших значениях  $C$  внутри кристаллов остается значительное количество пор (рисунок 11.63б). Когда  $v$  достигает значения  $\sim 50$  об.%, уплотнение матрицы практически прекращается, потому что вязкая фаза (стекло) удерживается в пустотах, образованных сеткой кристаллов. Матрица полностью кристаллизуется, сохраняя остаточную пористость на уровне  $\sim 10$  об.%. Предполагается, что уплотнение прекращается при  $v \approx 50$  об.%, поскольку уравнение (11.83) дает своего рода порог перколяции при  $\sim 50$  об.%. Однако, как было показано ранее, порог наступает раньше, следовательно, уплотнение системы остановится при меньшей объемной доле кристаллов.

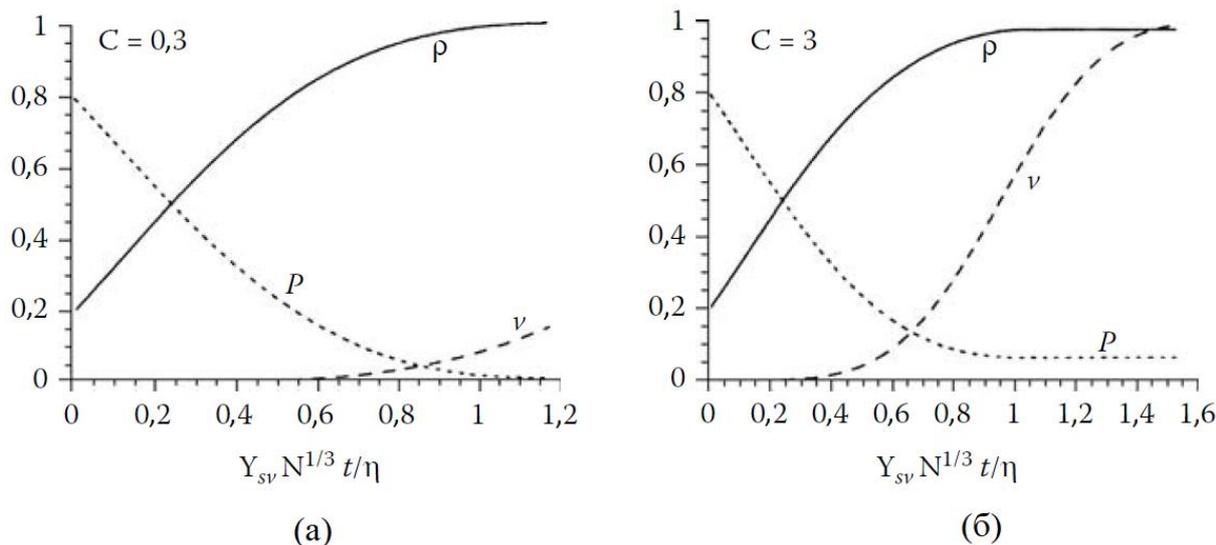


Рисунок 11.63. Прогнозируемое влияние кристаллизации на спекание аморфного порошка, полученного золь-гель методом. График зависимости плотности матрицы  $\rho$ , объемной доли кристаллов  $v$  и пористости  $P$  от приведенного времени для заготовки с начальной относительной плотностью, равной 0,2. Расчеты показаны для двух значений параметра  $C$ : (а)  $C = 0,3$  и (б)  $C = 3,0$  [100]

### 11.9.3. Экспериментальные наблюдения процесса спекания по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации

Подход, основанный на подавлении кристаллизации до окончания уплотнения, был использован для многих композиций [101]. В случае силикагелей, скорость кристаллизации настолько высока, что получить плотные стекла гораздо проще более традиционным способом, например плавлением. Панда и др. [105а, 105b] показали, что в условиях спекания с постоянной скоростью нагрева стекла на основе кордиерита могут быть спечены до максимальной плотности при двух скоростях, равных  $0,2$  °C/мин и  $2,0$  °C/мин, но после того, как кордиерит кристаллизовался, сдвиговая вязкость достигла постоянного значения. С другой стороны, алюмосиликатное стекло демонстрирует ограниченную способность к спеканию при нагреве со скоростью  $0,2$  °C/мин, поскольку кристаллизация наблюдается до того, как стекло достигнет максимальной плотности. Однако увеличение скорости нагрева до  $2,0$  °C/мин задерживает начало кристаллизации, и алюмосиликатное стекло может быть спечено до максимальной плотности.

Аэрогели из муллита, полученные путем сверхкритической сушки, имеют низкую начальную относительную плотность  $\rho_0 \approx 0,05$ , и их очень трудно спечь до высокой плотности. Обычно такие материалы достигают конечной относительной плотности  $\rho_f$  равной всего  $0,5$  после спекания при нагреве со скоростью  $5$  °C/мин до  $1250$  °C [106]. Если гель, полученный путем сверхкритической сушки, предварительно уплотнить до  $\rho_0 \approx 0,50$ , то при тех же условиях спекания можно получить плотность  $\rho_f \approx 0,97$ . Трудность уплотнения аэрогеля с низкой начальной плотностью объясняется относительно большими размерами пор, снижающими скорость уплотнения по сравнению со скоростью кристаллизации.

Аморфные пленки  $TiO_2$ , полученные золь-гель методом, достигают конечной плотности  $\rho_f \approx 0,70$  после спекания при нагреве со скоростью  $1$  °C/мин до  $750$  °C, как это было показано в работах [107а, 107b]. Низкая конечная плотность объясняется ингибирующим эффектом кристаллизации. Когда пленка  $TiO_2$  нагревается со скоростью, достаточно высокой для того, чтобы избежать чрезмерного зародышеобразования при низких температурах, уплотнение завершается до начала заметной кристаллизации. В

результате получается плотный материал, который впоследствии может быть кристаллизован. Анализ микроструктуры показывает, что пленки перестают уплотняться, когда объемная доля кристаллов достигает определенного значения, скорее всего, соответствующего порогу перколяции. Высокая скорость нагрева (до 60 °С/мин) задерживает начало кристаллизации, что приводит к получению пленок с более высокой плотностью.

## 11.10. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе было рассмотрено несколько важных аспектов, которые не были учтены в простых моделях спекания. Эффекты неустойчивости Рэлея могут оказывать влияние на морфологическую стабильность непрерывных вторых фаз в микроструктуре материалов, полученных методами твердофазного и жидкофазного спекания. Также было показано, что неоднородности, присутствующие в порошковой заготовке, являются источниками проблем при спекании, приводящими к избирательному уплотнению, сильно снижающему скорость спекания и вызывающему рост дефектов микроструктуры. Несмотря на то, что существует несколько подходов, позволяющих минимизировать влияние неоднородности на микроструктуру спекаемой керамики, наиболее практичным подходом является повышение однородности исходной порошковой заготовки путем ее тщательной подготовки (например, с использованием коллоидных методов).

В композитах, такие жесткие включения как упрочняющие частицы, пластинки или волокна могут существенно замедлять скорость спекания порошковой матрицы, особенно в случае поликристаллических матриц. Наиболее правдоподобные модели показывают, что напряжения, возникающие в процессе спекания между включениями и матрицей невелики. Основными препятствиями для уплотнения, по-видимому, являются образование жесткой перколяционной сетки, состоящей из частиц второй фазы и, в меньшей степени, наличие неоднородностей упаковки частиц порошка. Спеканию тонких пленок, прочно прилегающих к жесткой подложке, препятствуют напряжения, вызванные стесненным (ограниченным) спеканием в плоскости пленки. Континуальные модели дают удовлетворительное описание процесса спекания аморфных пленок. Спекание поликристаллических пленок качественно отличается от спекания аморфных пленок и плохо описывается моделями. Спекание в стесненных условиях также играет важную роль при совместном спекании многослойных структур, имеющих практическое применение, например, в качестве многослойных подложек в электронной промышленности.

Сегрегация примесей на границах зерен и торможение роста зерен в сочетании с вариациями поверхностной энергии, энергии границ раздела и энергии деформации приводят к аномальному росту зерен и развитию бимодального распределения зерен по размерам в тонких поликристаллических пленках. Такие пленки также подвержены разрыву, образованию островков и оголению подложки. Границы зерен и тройные стыки зерен образуют основные источники возмущений, которые в конечном итоге могут пересечь пленку и вызывать ее разрушение.

Было рассмотрено современное понимание роли добавок, образующих твердые растворы, в процессе спекания керамик. В качестве примера был рассмотрен  $Al_2O_3$ , легированный  $MgO$ . В то время как эффективная легирующая добавка потенциально может оказывать влияние на все кинетические и термодинамические факторы спекания, ее наиболее важная роль, по-видимому, заключается в снижении подвижности границ зерен. Это существенно зависит от сегрегации растворенных веществ на границах зерен, которая, в свою очередь, контролируется электростатическими эффектами, обусловленными наличием слоя пространственного заряда, а также эффектами, связанными с энергией упругой деформации.

Рассмотрены основные технологические параметры, контролирующие реакционное спекание и спекание по механизму вязкого течения в присутствии кристаллизации. Для таких систем успешность получения плотного изделия обычно зависит от способности достичь такой траектории спекания, при которой максимальное уплотнение происходит до начала протекания реакции (в случае реакционного спекания) или до начала кристаллизации (в случае спекания по механизму вязкого течения).

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 11

11.1. Объясните, почему длинный узкий цилиндр из любого материала или длинная узкая цилиндрическая пора нестабильны и имеют тенденцию распадаться на ряд сфер. Покажите, что существует максимальное количество сфер, на которые цилиндрический материал или поры распадутся. Определите радиус сферы для этого максимального количества сфер, если радиус цилиндра равен  $r_0$ .

11.2. Полезен ли рост зерна при спекании? Поясните свой ответ.

11.3. Сравните спекание порошка с широким гранулометрическим составом и спекание порошка с узким гранулометрическим составом, при условии, что средний размер частиц двух порошков одинаков.

11.4. Выведите уравнение (11.3) для объемной доли жестких включений в пористой порошковой матрице. При величине объемной доли включений в плотной матрице, равной  $v_f = 0,2$  постройте объемную долю включений в пористом композите  $v_i$  как функцию относительной плотности матрицы  $\rho_m$  (для значений  $\rho_m$ , лежащих в диапазоне от 0,5 до 1,0).

11.5. Получите уравнения (11.4) – (11.6), связывающие плотность матрицы и композита со степенью уплотнения всей заготовки.

11.6. Усадка при спекании заготовок  $Al_2O_3$ , полученных из смеси крупных и мелких порошков, приблизительно следует правилу смесей [25]. Однако усадка при спекании заготовок, полученных из мелкодисперсной порошковой матрицы  $Al_2O_3$  и крупных твердых включений  $ZrO_2$ , значительно меньше, чем предсказывает правило смесей [41]. Объясните причины различий в кинетике спекания между этими двумя системами.

11.7. Выведите уравнение (11.7), дающее соотношение для правила смесей с точки зрения линейных скоростей уплотнения.

11.8. Сравните процессы роста зерен, происходящие в массивном поликристаллическом твердом теле и в тонкой поликристаллической пленке, плотно прилегающей к подложке.

11.9. Проколы могут часто возникать в тонких пленках, нанесенных на подложку растворными методами, испарением и распылением. Предполагая, что проколы имеют круглое поперечное сечение, а пленка аморфна, определите условия, при которых проколы будут расти или уменьшаться в размерах, с точки зрения относительных значений межфазной энергии, и если пленка отжигается при температуре достаточно высокой для реализации массопереноса.

11.10. Выведите уравнение (11.49) для равновесной глубины канавки поликристаллической пленки. Для двугранного угла  $120^\circ$  используйте уравнение (11.49)

для определения критического значения диаметра зерна для заданной толщины пленки, выше которого канавка границы зерна пересечет пленку. Как это значение соотносится с результатами расчетов конфигурации минимальной энергии на рисунке 11.42?

11.11. Для  $ZrO_2$ , предполагая, что анионные вакансии являются преобладающими точечными дефектами и что энергия образования анионной вакансии меньше, чем энергия образования катионной вакансии, схематически изобразите изменение электростатического потенциала и концентрации дефектов в зависимости от расстояния от границы зерна. Повторите процедуру для  $ZrO_2$ , легированного  $CaO$ , при условии, что концентрации дефектов, вызванные добавкой, значительно превосходят концентрации, возникающие при повышении температуры при спекании.

11.12. Одно из первых объяснений роли  $MgO$  в спекании  $Al_2O_3$  заключалось в том, что  $MgO$  увеличивает скорость поверхностной диффузии в  $Al_2O_3$ , тем самым увеличивая подвижность пор, позволяя порам перемещаться вместе с границей, предотвращая аномальный рост зерен. Объясните ошибку, допущенную в этом объяснении. Кратко объясните, что вы считаете современным пониманием роли  $MgO$  в спекании  $Al_2O_3$ .

11.13. Рассмотрим реакцию между эквимольными смесями  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  с образованием шпинели  $ZnAl_2O_4$ . Молярный объем реагентов примерно равен объему продукта реакции. Экспериментально при реакционном спекании эквимольных смесей порошков  $ZnO$  и  $Al_2O_3$  с примерно одинаковым размером частиц наблюдается объемное расширение на 20–30% (см. рисунок 11.56). Предложите возможные объяснения причин значительного увеличения объема.

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 11

1. Rayleigh, Lord; Proc. London Math. Soc. 1879, Vol. 10, 4–13.
2. Nicholls, F. A.; Mullins, W. W. Trans. AIME. 1965, Vol. 233, 1840; J. Appl. Phys. 1965, Vol. 36, 1826.
3. Nichols, F. A. J. Mater. Sci. 1976, Vol. 11, 1077.
4. Stüwe, H. P.; Kolednik, O. Acta Metall. 1988, Vol. 36, 1705.
5. Beere, W. Acta Metall. 1975, Vol. 23, 131; J. Mater. Sci. 1973, Vol. 8, 1717.
6. Tucker, M. O.; Turnbull, J. A. Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1975, Vol. 343, 299.
7. Carter, W. C.; Glaeser, A. M. J. Am. Ceram. Soc. 1984, Vol. 67, C124.
8. Carter, W. C.; Glaeser, A. M. Acta Metall. 1987, Vol. 35, 237.
9. Stapley, A. J.; Beevers, C. J. J. Mater. Sci. 1973, Vol. 8, 1296.
10. Gupta, T. K. J. Am. Ceram. Soc. 1978, Vol. 61, 191.
11. Yen, C. F.; Coble, R. L. J. Am. Ceram. Soc. 1972, Vol. 55, 507.
12. Drory, M. D.; Glaeser, A. M. J. Am. Ceram. Soc. 1985, Vol. 68, C14.
13. Evans, A. G. J. Am. Ceram. Soc. 1982, Vol. 65, 497.
14. Raj, R.; Bordia, R. K. Acta Metall. 1984, Vol. 32, 1003.
15. Lange, F. F. J. Am. Ceram. Soc. 1983, Vol. 66, 396.
16. Exner, H. E. Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics. 1979, Vol. 1, 1.
17. Weiser, M. W.; De Jonghe, L. C. J. Am. Ceram. Soc. 1986, Vol. 69, 822.
18. Rhodes, W. H. J. Am. Ceram. Soc. 1981, Vol. 64, 19.
19. Yeh, T-S.; Sacks, M. D. Ceramic Trans. 1990, Vol. 7, 309.
20. Lange, F. F. J. Am. Ceram. Soc. 1984, Vol. 67, 83.
21. Harmer, M. P.; Zhao, J. In Materials Science Research. Vol. 21: Ceramic Microstructures '86: Role of Interfaces; Pask, J. A., Evans, A. G. eds.; Plenum Press: New York, 1987, pp. 455–464.
22. Lin, M.; Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C. J. Am. Ceram. Soc. 1987, Vol. 70, 360.

23. Chu, M.-Y.; De Jonghe, L. C.; Lin, M. K. F.; Lin, F. J. T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 2902.
24. Lin, F. J. T.; De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80, 2269; 2891.
25. Smith, J. P.; Messing, G. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67, 238.
26. De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N.; Hsueh, C. H. *Acta Metall.* 1986, Vol. 34, 1467.
27. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, C-348.
28. Timoshenko, S. P.; Goodier, J. N. *Theory of Elasticity*; 3rd ed.; McGraw Hill: New York, 1970.
29. Hsueh, C. H.; Evans, A. G.; Cannon, R. M.; Brook, R. J. *Acta Metall.* 1986, Vol. 34, 927.
30. Scherer, G. W. *Relaxation in Glass and Composites*; Wiley-Interscience: New York, 1986.
31. Christiansen, R. M. *Theory of Viscoelasticity, An Introduction*; Academic: New York, 1982.
32. Bordia, R. K.; Scherer, G. W. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 2393–2416.
33. Scherer, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 719.
34. Scherer, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67, 709.
35. Hashin, Z.; Shtrikman, S. *J. Mech. Phys. Solids.* 1963, Vol. 11, 127.
36. Scherer, G. W. *J. Non-Cryst. Solids.* 1979, Vol. 34, 239.
37. Zallen, R. *The Physics of Amorphous Solids*; Wiley: New York, 1983, Chap. 4.
38. Scherer, G. W. *Ceramic Bulletin.* 1991, Vol. 70, 1059.
39. Scherer, G. W.; Jagota, A. In *Ceramic Transactions*; Vol. 19, Sacks, M. D. ed.; American Ceramic Society: Westerville, OH, 1991, pp. 99–109.
40. Jagota, A.; Scherer, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 3123.
- 41a. Sudre, O.; Lange, F. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75, 519.
- 41b. Sudre, O.; Bao, G.; Fan, B.; Lange, F. F.; Evans, A. G. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75, 525.
- 41c. Sudre, O.; Lange, F. F. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75, 3241.
42. Kapolnek, S.; De Jonghe, L. C. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 7, 345.
43. Hu, C. L.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 75, 2066; 1993, Vol. 76, 2549; 1994, Vol. 77, 815.
44. Hagy, H. E.; Smith, A. F. *J. Can. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 38, 63.
45. Bordia, R. K.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, 287.
46. Scherer, G. W.; Garino, T. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, 216.
47. Garino, T. J.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, C315; 1990, Vol. 73, 251.
48. Jagota, A.; Hui, C. Y. *Mech. Mater.* 1990, Vol. 9, 107; 1991, Vol. 11, 221.
49. Hu, M.; Thouless, M.; Evans, A. G. *Acta Metall.* 1988, Vol. 36, 1301.
50. Bordia, R. K.; Jagota, A. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 2475.
51. Kumar, A. H.; Tummala, R. R. *Int. J. Hybrid Microelectronics.* 1991, Vol. 14, 137.
52. Lu, G.-Q.; Sutterlin, R. C.; Gupta, T. K. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 1907.
53. Cheng, T.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1649.
54. Beck, P. A.; Holtzworth, M. L.; Sperry, P. R. *Trans. AIME.* 1949, Vol. 180, 163.
55. Palmer, J. E.; Thompson, C. V.; Smith, H. I. *J. Appl. Phys.* 1987, Vol. 62, 2492.
56. Mullins, W. W. *Acta Metall.* 1958, Vol. 6, 414.
57. Frost, H. J.; Thompson, C. V.; Walton, D. T. *Acta Metall. Mater.* 1990, Vol. 38, 1455; 1992, Vol. 40, 779.
58. Carel, R.; Thompson, C. V.; Frost, H. J. *Acta Mater.* 1996, Vol. 44, 2479.
59. Miller, K. T.; Lange, F. F.; Marshall, D. B. *J. Mater. Res.* 1990, Vol. 5, 151.
60. Srolovitz, D. J.; Safran, S. A. *J. Appl. Phys.* 1986, Vol. 60, 247–260.
61. Coble, R. L. *J. Appl. Phys.* 1961, Vol. 32, 793, U. S. Patent \_ 3,026,210, March 1962.

62. Kroger, F. A. J. *Am. Ceram. Soc.* 1983, Vol. 66, 730.
63. Handwerker, C. A.; Dynys, J. M.; Cannon, R. M.; Coble, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 1365; 1990, Vol. 73, 1371.
64. Cahn, J. W. *Acta Metall.* 1962, Vol. 10, 789.
65. Kingery, W. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 1974, Vol. 57, 1; 1974, Vol. 57, 74.
66. Yan, M. F.; Cannon, R. M.; Bowen, H. K. *J. Appl. Phys.* 1983, Vol. 54, 764.
67. Eshelby, J. D. In *Solid State Physics*; Vol. 3, Seitz, F., Turnbull, D. eds.; Academic: New York, 1956, p.79.
68. McLean, D. *Grain Boundaries in Metals*. Clarendon Press: Oxford, 1957.
69. Johnson, W. C. *Metall. Trans.* 1977, Vol. 8A, 1413.
70. Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*; Oxford University Press: New York, 1946.
71. Lehovec, K. J. *Chem Phys.* 1953, Vol. 21, 1123.
72. Eshelby, J. D.; Newey, C. W. A.; Pratt, P. L.; Lidiard, A. B. *Philos. Mag.* 1958, Vol. 8, 75.
73. Kliever, K. L.; Koehler, J. S. *Phys. Rev. A.* 1965, Vol. 140, 1226.
74. Schwensfeir, R. J., Jr.; Elbaum, C. J. *Phys. Chem. Solids.* 1967, Vol. 28, 597.
75. Li, C.-W.; Kingery, W. D. In *Advances in Ceramics*; Vol. 10, Kingery, W. D. ed.; American ceramic Society: Columbus, OH, 1984, pp. 368–378.
76. Chiang, Y. M.; Hendrickson, A. F.; Kingery, W. D.; Finello, D. J. *Am. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 64, 385.
77. Hwang, S.-L.; Chen, I. -W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 3269.
- 78a. Ikeda, J. A. S.; Chiang, Y. -M. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 2437.
- 78b. Ikeda, J. A. S.; Chiang, Y.-M.; Garratt-Reed, A. J.; Vander Sande, J. B. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 2447.
79. Chiang, Y.-M.; Takagi, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 3278.
80. Chiang, Y.-M.; Kingery, W. D. *J. Am. Ceram. Soc.* 1990, Vol. 73, 1153.
81. Bennison, S. J.; Harmer, M. P. *Ceramic Trans.* 1990, Vol. 7, 13.
82. Johnson, W. C.; Coble, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1978, Vol. 61, 110.
- 83a. Bennison, S. J.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, C22; 1990, Vol. 73, 833.
- 83b. Berry, K. A.; Harmer, M. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 143.
- 84a. Baik, S. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, C101.
- 84b. Baik, S.; White, C. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 682.
- 84c. Baik, S.; Moon, J. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 819.
85. Harmer, M. P.; Bennison, S. J.; Narayan, C. *Mater. Sci. Res.* 1983, Vol. 15, 309.
86. Shaw, N. J.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, Vol. 69, 107.
87. Kaysser, W. A.; Sprissler, M.; Handwerker, C. A.; Blendell, J. E. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 339.
88. Wu, S. J.; De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, 385.
89. Kolar, D. *Sci. Ceram.* 1981, Vol. 11, 199.
90. Yangyun, S.; Brook, R. J. *Sci. Sintering.* 1985, Vol. 17, 35.
91. Schmalzried, H. *Solid State Reactions*; Academic Press: New York, 1974.
92. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C. *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 1739.
93. Hong, W. S.; De Jonghe, L. C.; Yang, X.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995, Vol. 78, 3217.
94. Claussen, N.; Jahn, J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1980, Vol. 63, 228.
95. Di Rupo, E.; Gilbert, E.; Carruthers, T. G.; Brook, R. J. *J. Mater. Sci.* 1979, Vol. 14, 705.
96. Tuan, W. H.; Brook, R. J. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1992, Vol. 10, 95.
97. Sacks, M. D.; Bozkurt, N.; Scheiffele, G. W. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 2428.
98. Zarzycki, J. In *Advances in Ceramics*; Vol. 4, American Ceramic Society: Columbus, OH, 1982, pp. 204–216.

99. Uhlmann, D. R.; Zelinski, B. J.; Silverman, L.; Warner, S. B.; Fabes, B. D.; Doyle, W. F. In *Science of Ceramic Chemical Processing*; Hench, L. L., Ulrich, D. R. eds.; Wiley: New York, 1986, pp. 173–183.
100. Scherer, G. W. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990, Vol. 180, 503.
101. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic Press: New York, 1990, Chap. 11.
102. Avrami, M. J. *Chem. Phys.* 1939, Vol. 7, 1103; 1940, Vol. 8, 212; 1941, Vol. 9, 177.
103. Christian, J. W. *The Theory of Phase Transformations in Metals and Alloys*; 2<sup>nd</sup> ed.; Pergamon Press: New York, 1975.
104. Sacks, M. D.; Tseng, T. -Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 69, 532.
- 105a. Panda, P. C.; Raj, R. J. *Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 1564.
- 105b. Panda, P. C.; Mobley, W. M.; Raj, R. J. *Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 2361.
106. Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Shinde, S. L.; Tewari, P. H. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71, C338.
- 107a. Keddie, J. L.; Giannelis, E. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 2669.
- 107b. Keddie, J. L.; Braun, P. V.; Giannelis, E. P. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 77, 1592.

## 12. МЕТОДЫ СПЕКАНИЯ. ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СПЕКАНИЯ

### 12.1. ВВЕДЕНИЕ

Как было подробно рассмотрено ранее, предварительная обработка порошка оказывает существенное влияние на микроструктуру спекаемых керамик. Однако, даже если предварительная обработка порошка и формование порошковой заготовки проведены должным образом, окончательный результат спекания будет зависеть от возможности управления микроструктурой путем изменения параметров процесса спекания. Для получения керамик с требуемой плотностью, микроструктурой и составом разработано большое количество различных методов спекания. Эти методы позволяют осуществлять подбор комбинаций таких параметров процесса спекания, как режим нагрева, состав газовой среды (атмосферы) и величины приложенного давления.

Метод спекания, при котором к порошковой заготовке не прикладывается внешнее давление, называется *традиционным спеканием*, *свободным спеканием* или *спеканием без приложения давления*. Свободное спекание является наиболее распространенным методом, что обусловлено его высокой экономической эффективностью, однако дополнительная движущая сила спекания, возникающая при приложении внешнего давления (*спекание с приложением давления*), гарантирует получение более высокой плотности при меньшем размере зерен. Нагрев порошковой заготовки обычно проводится в электрических печах сопротивления, позволяющих достигать температуры спекания ~ 2500 °С. Режим нагрева может быть простым, как при изотермическом спекании, когда температура монотонно повышается до заданного значения (соответствующего температуре спекания), выдерживается некоторое заданное время, а затем снижается до комнатной температуры; а также может иметь сложную температурно-временную зависимость.

При спекании также важно контролировать газовую среду. Иногда при спекании может быть полезным или даже необходимым высокоточный контроль температурной зависимости парциального давления кислорода или азота. Например, ферриты представляют класс керамик, при спекании которых контроль газовой среды является неотъемлемым условием достижения оптимальных магнитных свойств. Контроль газовой среды важен для управления такими процессами, как разложение, испарение летучих компонентов и массоперенос через газовую фазу. Атмосфера также может оказывать влияние на степень окисления атомов (особенно переходных элементов) и стехиометрию спекаемого материала. Нерастворимые газы, запертые в закрытых порах, могут препятствовать уплотнению материала на заключительных стадиях спекания или приводить к набуханию спекаемой заготовки после достижения максимальной плотности. В этих случаях требуется изменение газовой среды или использование вакуума.

В последние 10-15 лет возрос интерес к использованию *микроволнового* излучения для нагрева и спекания керамик. Микроволновой нагрев принципиально отличается от традиционного нагрева тем, что тепло генерируется внутри керамической заготовки за счет взаимодействия микроволнового излучения с материалом. Использование микроволнового излучения является эффективным в случаях, требующих быстрого нагрева керамических порошковых заготовок. Некоторые исследования также показали существенное ускорение спекания при использовании такого типа нагрева. Однако в этом случае возникают сложности с достижением равномерного нагрева заготовки по объему.

Спекание с приложением давления обычно используется для производства дорогостоящей технической керамики и керамических протезов для медицинских применений, требующих высокой плотности. Давление также является важным параметром процесса спекания с научной точки зрения. В производстве керамик основными методами спекания с приложением давления являются *горячее прессование*<sup>99</sup>, при котором давление прикладывается одноосно к порошку, расположенному в пресс-форме, и, в меньшей степени, *горячее изостатическое прессование*, при котором давление к порошковой заготовке прикладывается со всех сторон (изостатически) за счет повышения давления газа в рабочей камере установки.

## 12.2. СВОБОДНОЕ СПЕКАНИЕ

Используемые при свободном спекании печи, обеспечивающие реализацию различных режимов нагрева и возможность выбора атмосферы спекания, разнообразны и коммерчески доступны. Их размеры варьируются от малых лабораторных до больших промышленных, способных вместить заготовки диаметром до нескольких метров. Для понимания физики процесса спекания и оптимизации режимов спекания необходимо проводить измерения усадки в зависимости от температуры.

### 12.2.1. Методы измерения

Наиболее распространенными типами печей для спекания являются электрические печи сопротивления, в которых источником тепла является токопроводящий резистор, обычно называемый *нагревательным элементом печи* или *обмоткой*. Помимо размера и стоимости, важными характеристиками печи являются максимальная температура и атмосфера, при которых печь может работать продолжительное время. В таблице 12.1 представлен список наиболее распространенных материалов для нагревательных элементов печей. Некоторые металлические сплавы (например, нихром) могут использоваться в качестве нагревательных элементов печей, эксплуатирующихся при температурах до ~ 1200 °С как в окислительной, так и в восстановительной атмосфере. Для условий длительной эксплуатации на воздухе и для достижения более высоких температур применяются нагревательные элементы из Pt (до 1400 °С), SiC (1450 °С), MoSi<sub>2</sub> (1600 °С), LaCrO<sub>3</sub> (1750 °С). Для достижения более высоких температур используются нагревательные элементы, выполненные из различных тугоплавких металлов (например, Mo, W и Ta). Такие нагревательные элементы могут использоваться при работе в вакууме, инертной или восстановительной атмосфере при температурах до ~ 2000 °С. При таких высоких температурах металлические нагревательные элементы не должны подвергаться воздействию атмосферы, содержащей углерод или азот, поскольку они легко образуют карбиды и нитриды, значительно сокращающие срок службы нагревательных элементов. Графитовые нагревательные элементы, разогреваемые за счет прямого пропускания электрического тока или за счет индукционного тока, могут обеспечивать разогрев до ~ 2800 °С в инертной или восстановительной атмосфере. Для повышения срока службы графитовых нагревательных элементов, работающих при температурах выше ~ 2000 °С используется гелий высокой чистоты, из которого удалены следовые примеси кислорода (например, путем пропускания газа через поглотитель кислорода до его подачи в печь).

---

<sup>99</sup> Сюда же следует отнести электроимпульсное плазменное спекание (прим.ред.)

**Материалы нагревательных элементов,  
используемых в печах электрического сопротивления**

Материал	Максимальная температура (°C)	Атмосфера в печи
Нихром	1200	Окислительная; инертная; восстановительная
Pt	1400	Окислительная
SiC	1450	Окислительная
MoSi <sub>2</sub>	1600	Окислительная
LaCrO <sub>3</sub>	1750	Окислительная
Mo, W, Ta	2000	Вакуум, инертная, восстановительная <sup>a</sup>
C (графит)	2800	Инертная, восстановительная <sup>b</sup>

<sup>a</sup> При температурах выше 1500 °C следует избегать газовых сред, содержащих азот или углерод.

<sup>b</sup> Использование вакуума допускается при температурах ниже 1500 °C.

Контроллер температуры, обеспечивающий выполнение заданного цикла нагрева, является неотъемлемой частью большинства печей. Во многих случаях при спекании требуется обеспечить достаточно точный контроль атмосферы или использовать атмосферу спекания, несовместимую с нагревательным элементом печи. Для большинства исследовательских задач требуемый контроль температуры и атмосферы спекания может быть обеспечен при использовании трубчатой печи (рисунок 12.1). Трубки из диоксида кремния могут использоваться при температурах, не превышающих ~ 1100 °C, тогда как трубки из высокочистого Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут использоваться при температурах 1600–1800 °C, но низкая термостойкость Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ограничивает максимальную скорость нагрева и охлаждения трубки до 10-20 °C/мин в зависимости от ее толщины.

Существуют различные методы контроля процесса спекания, но на практике используется контроль лишь части параметров. К таким параметрам относятся температурная или временная зависимость величины усадки, плотности, площади поверхности спекаемой системы и радиуса перешейка в области контакта спекающихся частиц. Для понимания процессов, происходящих при спекании, также необходима дополнительная информация о микроструктуре, такая как средний размер зерен и распределение зерен по размерам, распределение пор по размерам, концентрация и характер распределения частиц второй фазы (включая поры).

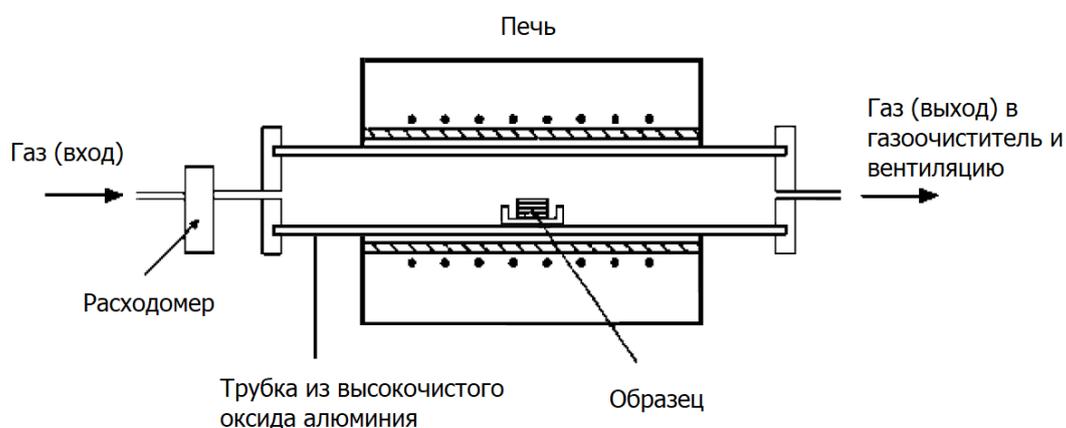


Рисунок 12.1. Схематическое изображение трубчатой печи, используемой для спекания в контролируемой атмосфере

Усадку можно определить путем прямых измерений начальных размеров (например, длины и диаметра цилиндрической заготовки) и конечных размеров, полученных через заданное время спекания  $t$  (или заданную температуру спекания  $T$ ). *Линейная усадка* определяется как  $\Delta L/L_0$ , где  $L_0$  – начальная длина заготовки, и  $\Delta L = L - L_0$ , где  $L$  – длина заготовки после спекания в течение времени  $t$ . При таком определении величина  $\Delta L/L_0$  будет иметь отрицательное значение, но обычно величину линейной усадки указывают по модулю. Плотность можно определить геометрически, зная массу и размер (объем) образца правильной формы, или методом гидростатического взвешивания (методом Архимеда).

Для получения данных о кинетике спекания необходимо измерение значений плотности или усадки при нескольких значениях времен спекания (или температур спекания). Такой подход может быть очень трудоемким. В лабораторных исследованиях непрерывный контроль линейной усадки порошковой заготовки в течение всего цикла спекания проводят с использованием метода *дилатометрии*. Существует множество дилатометров, обеспечивающих требуемую точность измерения усадки, контроль температуры и атмосферы спекания. Конструкция дилатометра идентична конструкции оборудования, используемого для измерения коэффициента теплового расширения твердых тел (рисунок 12.2). Изменение высоты порошковой заготовки при спекании контролируется дифференциальным трансформатором для измерения линейных перемещений (LVDT-датчиком), данные с которого собираются и обрабатываются компьютером. Обычно усадку  $\Delta L/L_0$  представляют в виде графика зависимости от времени или температуры. Если масса порошковой заготовки при спекании не изменяется, а усадка является изотропной, то относительная плотность спекаемого материала может быть определена с помощью следующего уравнения:

$$\rho = \frac{\rho_0}{(1 - \Delta L/L_0)^3}, \quad (12.1)$$

где  $\rho_0$  – начальная относительная плотность, обычно определяемая на основе данных о массе и размерах исходной заготовки.

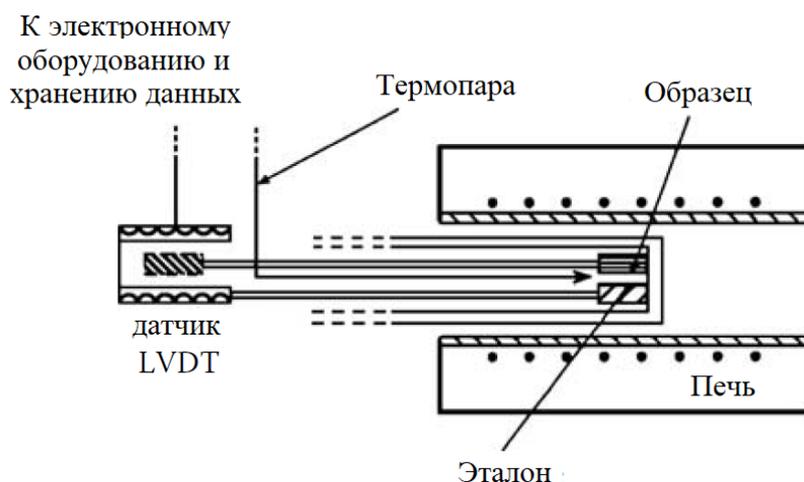


Рисунок 12.2. Схематическое изображение дилатометра с двумя толкателями, используемого для контроля кинетики усадки

Часто большую пользу представляет определение скорости уплотнения  $\dot{\rho}$ , выраженной как  $(1/\rho)d\rho/dt$ . Методика определения скорости уплотнения включает в себя подгонку к экспериментальной зависимости  $\rho(t)$  некоторой сглаженной кривой

и ее последующее дифференцирование по времени для нахождения угла наклона в любой заданный момент времени. На рисунке 12.3а приведены данные по усадке порошковой заготовки из ZnO ( $\rho_0 = 0,52$ ) при нагреве до температуры 1100 °С с постоянной скоростью, равной 5 °С/мин; и соответствующие им данные по плотности, определенные с помощью уравнения (12.1). Как видно из рисунка 12.3а, уплотнение начинается при температуре ~500 °С и практически завершается при температуре ~1000 °С. Максимальная скорость уплотнения наблюдается при температуре 800 °С (рисунок 12.3б), что соответствует величине относительной плотности, равной ~0,80.

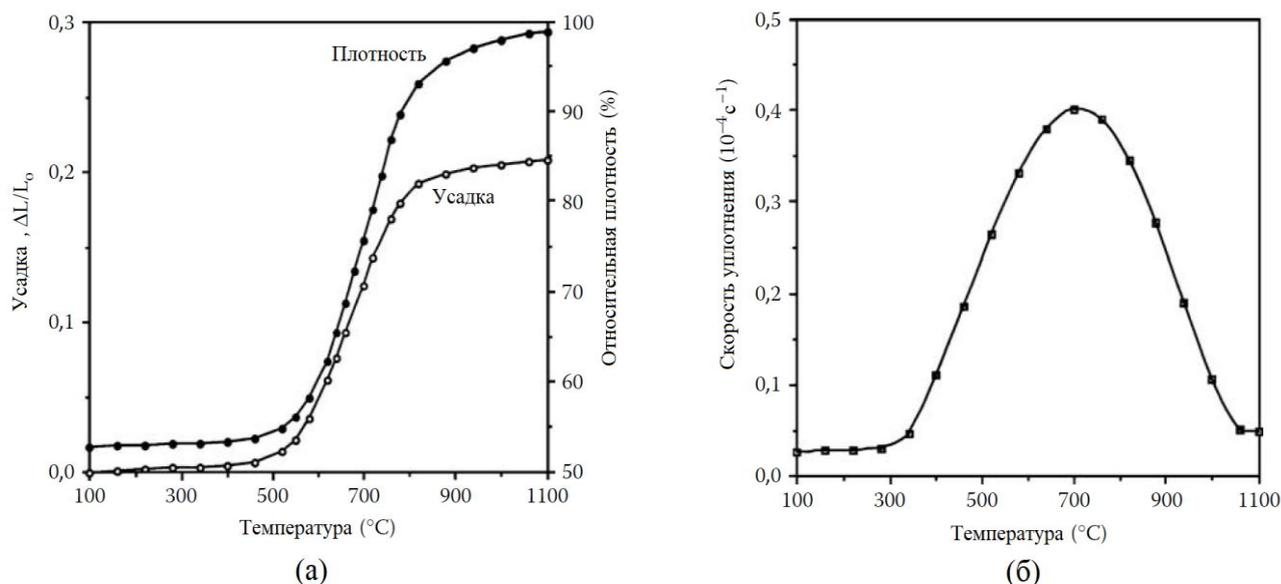


Рисунок 12.3. Кривые спекания ZnO на воздухе при постоянной скорости нагрева, равной 5 °С/мин. Данные получены из дилатометрической кривой усадки, показывающей: (а) усадку и плотность как функцию температуры и (б) скорость усадки как функцию температуры

Размер зерен оказывает существенное влияние на кинетику спекания, поэтому определение среднего размера зерен и распределения зерен по размерам необходимо всегда. Эти данные обычно получают с помощью *микроскопии* полированных и протравленных участков поверхности образцов, спеченных при нескольких временах или температурах. Также важны измерения среднего размера пор и их распределения по размерам. Эти измерения проводят методом *ртутной порометрии* (см. Главу 3).

### 12.2.2. Режим нагрева

Режимы нагрева могут быть как простыми, например, в случае проведения лабораторных исследований спекания (включающих *изотермическое спекание* или *спекание с постоянной скоростью нагрева* однофазных порошковых материалов), так и сложными, то есть иметь сложную зависимость изменения температуры от времени, например, в случае проведения спекания в условиях промышленного производства. Характерный вид зависимости температуры спекания от времени представлен на рисунке 12.4.

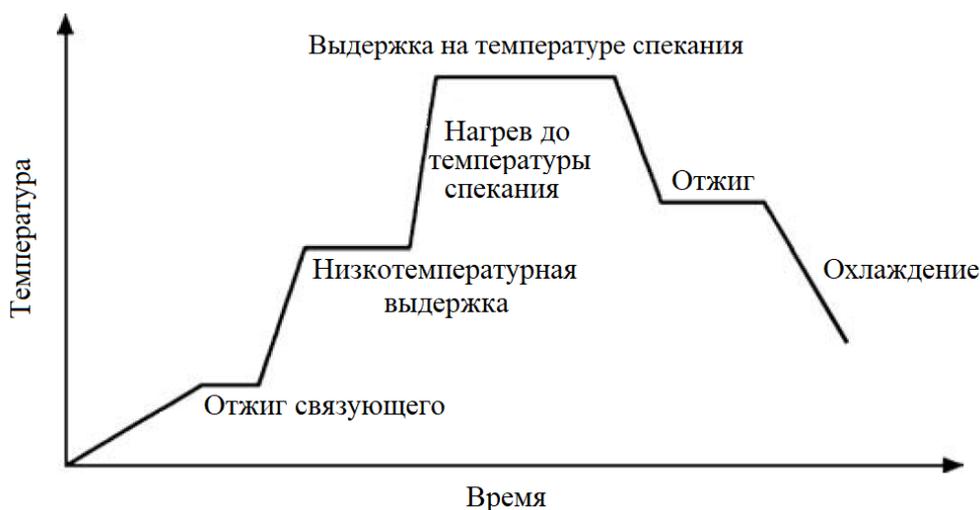


Рисунок 12.4. Характерный вид зависимости температуры спекания от времени

### Этап 1. Отжиг связующего

На этом этапе из спекаемой порошковой заготовки удаляются летучие компоненты (такие как адсорбированная вода) и продукты разложения введенных в порошок добавок (например, комплексных соединений с органическими лигандами или органических связующих). На этом этапе обычно используется низкая скорость нагрева (например, 2 °С/мин) которая тщательно контролируется, поскольку быстрый нагрев может вызвать кипение или интенсивное испарение органических добавок, что в свою очередь может привести к набуханию и растрескиванию спекаемого образца. Температура изотермической выдержки на этом этапе не превышает 400–500 °С.

### Этап 2. Низкотемпературная выдержка

Низкотемпературная выдержка может быть применена для повышения химической однородности спекаемого порошка или для осуществления химической реакции между его компонентами. Температура изотермической выдержки на этом этапе обычно ниже температуры начала сколько-нибудь измеряемой усадки. Процесс повышения химической однородности может, например, проходить по механизму твердофазной реакции (при которой небольшое количество легирующей добавки смешивается с основным порошковым материалом), или по механизму, приводящему к образованию жидкой фазы.

### Этап 3. Нагрев до температуры спекания

На этом этапе происходит нагрев порошковой заготовки до температуры изотермического спекания. Скорость нагрева ограничивается размером образца и эксплуатационными характеристиками печи. Для изделий больших размеров этап нагрева может занимать несколько часов. Это делается с целью предотвращения возникновения в изделии градиентов температуры, способных привести к растрескиванию, или с целью предотвращения образования на поверхности изделия плотного спеченного слоя в результате избирательного уплотнения. В лабораторных исследованиях, проводимых на образцах небольших размеров, часто наблюдается следующий эффект: высокая скорость нагрева на текущем этапе ускоряет уплотнение на последующем этапе изотермического спекания. Возможное объяснение этого эффекта заключается в том, что укрупнение структуры порошковой заготовки при высокой скорости нагрева менее выражено (из-за малой длительности), в результате

этого на этапе изотермического спекания заготовка имеет меньший размер зерен и более высокую скорость уплотнения.

#### Этап 4. Выдержка на температуре спекания (изотермическое спекание)

Температуру изотермического спекания выбирают как можно более низкой, но при этом достаточной для завершения уплотнения в течение приемлемого времени (обычно менее 24 часов). Использование более высокой температуры спекания приводит к ускорению уплотнения, но при этом также увеличивается и скорость укрупнения микроструктуры. Повышенная скорость укрупнения микроструктуры может привести к аномальному росту зерен, при котором поры оказываются запертыми внутри крупных зерен. Если уплотнение опережает рост зерен, то значение конечной плотности будет зависеть от скорости роста зерен, то есть от температуры изотермической выдержки. На рисунке 12.5 приведено схематическое изображение влияния температуры изотермической выдержки на кинетику уплотнения.

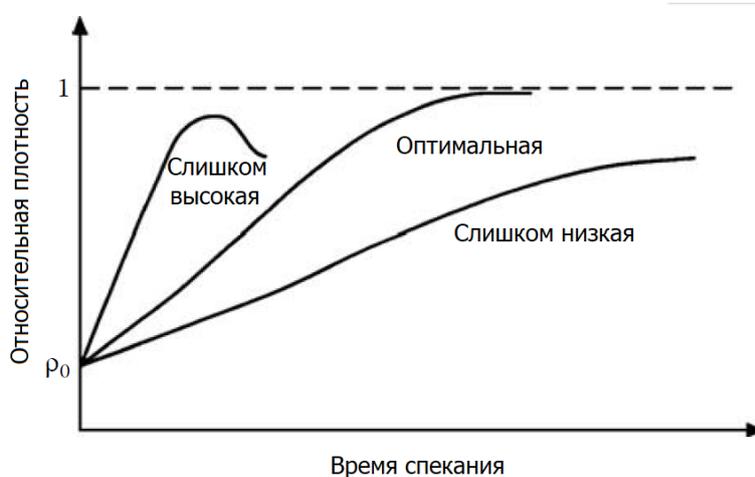


Рисунок 12.5. Схематическое изображение кривых уплотнения, демонстрирующее возможность выбора оптимальной температуры изотермической выдержки при спекании

#### Этап 5. Отжиг

Перед началом этапа охлаждения в режим спекания может быть добавлен дополнительный этап изотермической выдержки при пониженной температуре. Он необходим для снятия термических напряжений, обеспечения возможности выпадения частиц второй фазы или для изменения химического состава или микроструктуры спекаемого материала. Использование отжига для снятия термических напряжений характерно при спекании систем, содержащих стеклообразную матрицу или подвергающихся полиморфному превращению, сопровождаемому изменением объема кристаллической решетки. Модификация химического состава и микроструктуры за счет отжига применяется для многих функциональных керамических материалов, например, ферритов (см. п. 12.2.3). В конструкционной керамике хорошим примером успешного применения отжига для модификации микроструктуры является кристаллизация стеклообразной фазы, расположенной на границах зерен  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , приводящей к повышению сопротивления ползучести при высоких температурах (см. Главу 10).

## Этап 6. Охлаждение до комнатной температуры

Скорость охлаждения может быть высокой для относительно небольших изделий, но должна быть снижена для крупных изделий, с целью предотвращения растрескивания из-за появления больших градиентов температуры.

При модификации состава или микроструктуры необходимо тщательно контролировать скорость охлаждения. Как будет показано далее, для некоторых функциональных керамических материалов (например, ферритов) с целью контроля стехиометрии и микроструктуры охлаждение необходимо проводить в контролируемой атмосфере.

Скорость охлаждения может влиять на кинетику выделения частиц второй фазы и однородность их распределения в структуре спекаемого материала. Хорошим примером является  $\text{TiO}_2$ , легированный стронцием [1]. Предел растворимости Sr в  $\text{TiO}_2$  составляет чуть менее 0,5 мол.% при 1400 °С. Даже при концентрациях ниже предела растворимости, охлаждение твердого раствора от 1400 °С приводит к выделению частиц  $\text{SrTiO}_3$  на границах зерен  $\text{TiO}_2$ . Это, вероятно, связано с сегрегацией на границах зерен  $\text{TiO}_2$  ионов Sr, которые имеют большое несоответствие размеров по отношению к решетке  $\text{TiO}_2$ . Морфология выделившихся частиц зависит от скорости охлаждения. При концентрациях Sr, лежащих значительно ниже предела растворимости (0,2 мол.%), медленное охлаждение от 1400 °С приводит к выделению мелких дисперсных частиц. С другой стороны, если тот же состав быстро охладить от 1400 °С до комнатной температуры, то частицы второй фазы не образуются. При концентрациях Sr близких к пределу растворимости (0,5 мол.%) медленное охлаждение с 1400 °С до 1250 °С приводит к выделению сплошной второй фазы, но при дальнейшем охлаждении ниже 1200 °С она разрушается с образованием дисперсных частиц.

### *Изотермическое спекание*

При изотермическом спекании (рисунок 12.6) температура монотонно повышается до заданного значения, соответствующего температуре спекания, выдерживается постоянной некоторое заданное время, после чего снижается до комнатной температуры. Это один из наиболее распространенных режимов спекания. Продолжительность выдержки обычно превышает продолжительность нагрева, а температура изотермического спекания обычно выбирается выше предполагаемой температуры эксплуатации спекаемого изделия. Как было отмечено ранее, продолжительность нагрева определяется размером образца и характеристиками печи. На этапе нагрева может происходить существенное уплотнение и изменение микроструктуры спекаемого материала, однако эти изменения чаще всего игнорируются при изучении изотермического спекания. Результат этих изменений также не поддается оценке с использованием имеющихся моделей спекания, поскольку они также оперируют только идеализированными изотермическими условиями.

### *Спекание в условиях нагрева с постоянной скоростью*

В этом случае образец нагревают с постоянной скоростью до заданной температуры и сразу охлаждают (рисунок 12.6). При условии, что механизмы спекания не изменяются в диапазоне используемых температур, и известны энергии активации уплотнения и роста зерен, результаты экспериментов по спеканию в условиях постоянной скорости нагрева проще поддаются теоретическому анализу, чем результаты экспериментов по изотермическому спеканию в силу невозможности создания идеальных условий изотермического спекания [2, 3]. Скорость нагрева также определяется размером образца

и характеристиками печи. Высокие скорости нагрева обычно используются в лабораторных исследованиях.

#### *Влияние скорости нагрева на спекание*

Как было показано в Главе 11, управление скоростью нагрева может быть полезно в случаях, когда одновременно с процессом спекания в материале происходит химическая реакция, или развиваются процессы кристаллизации. Скорость нагрева также может оказывать влияние на спекание и эволюцию микроструктуры однофазной керамики.

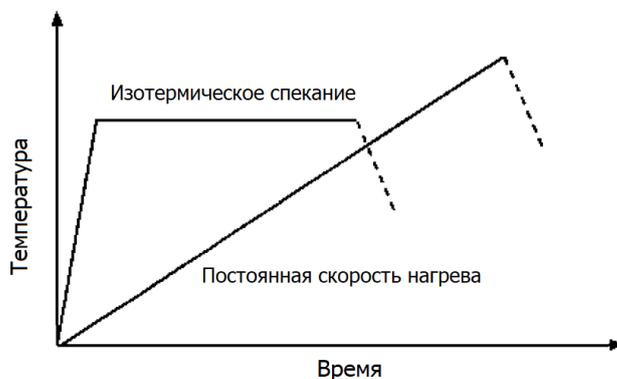


Рисунок 12.6. Схематическое изображение зависимости температуры от времени при изотермическом спекании и при спекании с постоянной скоростью нагрева

#### **Аморфные материалы**

В случае спекания аморфных материалов рост зерен отсутствует, а доминирующим механизмом уплотнения является вязкое течение. Характер зависимости кинетики уплотнения от скорости нагрева зависит от природы аморфного материала. Для порошков, состоящих из частиц *плавленого стекла*, кинетика спекания на начальной стадии хорошо согласуется с кинетикой, рассчитанной на основе модели Френкеля (см. Глава 8) при условии, что вязкость  $\eta$  имеет однозначную зависимость от температуры:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{Q}{RT}, \quad (12.2)$$

где  $\eta_0$  – постоянная,  $Q$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $T$  – абсолютная температура [4].

Хорошее соответствие экспериментальным данным по кинетике спекания для более широкого диапазона плотностей (стадий спекания) дает модель Шерера – модель кубического массива, образованного пересекающимися цилиндрами. С увеличением скорости нагрева кривые усадки или уплотнения порошков, состоящих из аморфных частиц, смещаются в сторону более высоких температур. Это связано с тем, что при более высокой скорости нагрева у аморфного материала остается меньше времени для уплотнения при заданной температуре.

Уплотнение *гелей* при спекании в условиях постоянной скорости нагрева зависит от их структуры [5, 6]. *Коллоидные гели* показывают поведение, аналогичное поведению заготовок, полученных из порошков, состоящих из частиц плавленого стекла. Вязкость может иметь однозначную зависимость от температуры, и тогда экспериментальные данные могут иметь хорошее соответствие с теориями спекания по механизму вязкого течения. С другой стороны, данные по спеканию *полимерных гелей* плохо согласуются с теорией независимо от используемой в ней геометрической модели спекающихся частиц. В качестве примера на рисунке 12.7 приведено сравнение экспериментальных данных по усадке многокомпонентного геля, спеченного при скоростях нагрева, равных 0,5, 1 и 3

°С/мин с данными, рассчитанными на основе упомянутой выше модели Шерера (см. Глава 8). В расчетах предполагалось, что энергия активации вязкого течения неизменна на протяжении всего процесса уплотнения и составляет ~500 кДж/моль. Однако это не верно, поскольку вязкость гелей не имеет однозначной зависимости от температуры. Кажущаяся энергия активации зависит от содержания гидроксильных групп в геле, которое изменяется в зависимости от температуры и времени, поэтому вязкость также изменяется со временем и температурой. Таким образом, кинетика уплотнения гелей зависит не только от текущей температуры, но и от предварительной термической обработки геля.

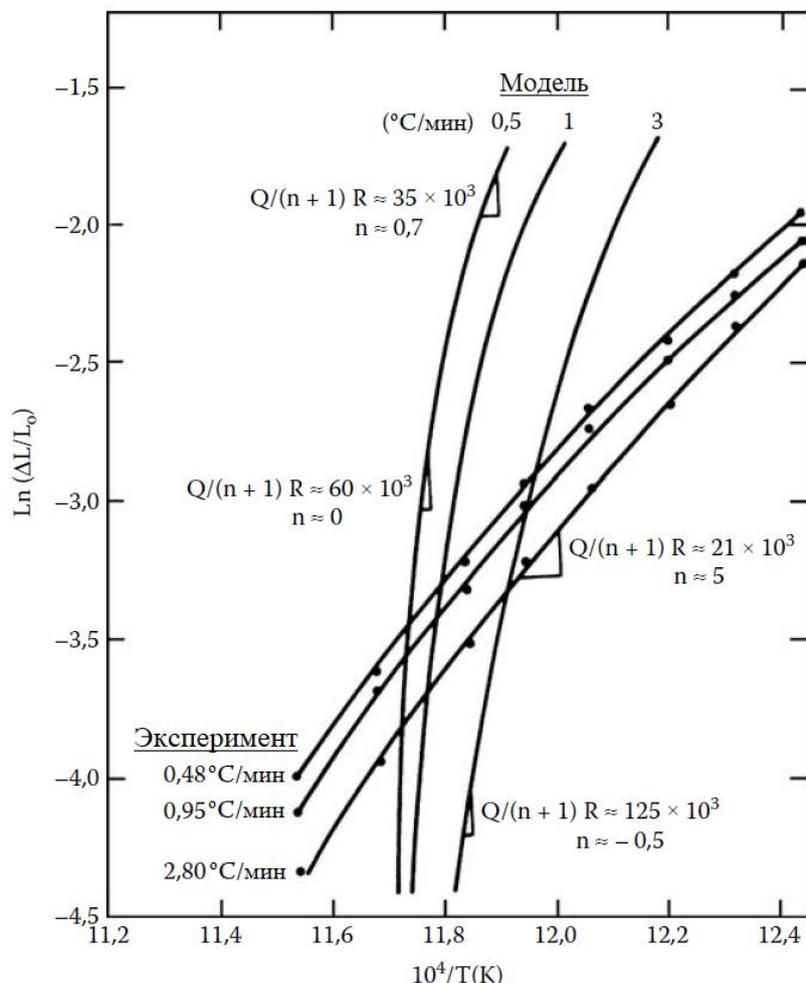


Рисунок 12.7. Зависимость логарифма усадки от обратной температуры для многокомпонентного геля при спекании с постоянной скоростью нагрева [5]

Скорость нагрева оказывает существенное влияние на спекание гелей. Коллоидные гели при спекании показывают нормальное поведение, при котором с увеличением скорости нагрева кривые усадки смещаются в сторону более высоких температур. Поведение полимерных гелей при спекании зависит от взаимосвязи между содержанием гидроксильных групп в геле (влияющем на вязкость) и временем, доступным для спекания. Начиная с некоторого значения скорости нагрева, дальнейшее ее увеличение приводит к сдвигу кривых усадки в сторону более *низких* температур. Это связано с тем, что при быстром нагреве гель сохраняет больше гидроксильных групп, что снижает его вязкость и компенсирует недостаток времени, доступного для спекания. Изотермическое спекание полимерных гелей приводит к быстрому возрастанию вязкости, в результате чего скорость уплотнения резко снижается. Поэтому во время спекания полимерных гелей целесообразно использовать монотонное повышение температуры с целью компенсации

потерь гидроксильных групп и соответствующее возрастание вязкости. Чем выше скорость нагрева, тем ниже температура, при которой завершится уплотнение. Однако этот подход применим только тогда, когда процессу уплотнения не препятствует процесс кристаллизации. Использование высоких скоростей нагрева может привести к нежелательным последствиям, таким как неполное выгорание органических веществ и поглощенных газов, которые могут расширяться и вызывать растрескивание или набухание спекаемого изделия. Максимальная скорость нагрева для каждого геля определяется эмпирически.

### Поликристаллические материалы

Процесс спекания поликристаллических материалов в условиях постоянной скорости нагрева сложен даже на начальной стадии из-за одновременного действия различных механизмов массопереноса [7]. При анализе спекания в более широком диапазоне изменения плотности необходимо учитывать одновременное протекание процессов уплотнения и роста зерен. Ланж [8] исследовал спекание порошковых заготовок из  $Al_2O_3$ , нагреваемых до температуры  $1500\text{ }^\circ C$  с постоянной скоростью, лежащей в диапазоне от  $2,5$  до  $20\text{ }^\circ C/мин$ , и обнаружил, что для каждой скорости нагрева скорость уплотнения достигает максимума при величине относительной плотности, равной  $\sim 0,8$ , а затем снижается по мере возрастания относительной плотности. Ланж предположил, что при значениях относительной плотности, лежащих ниже  $\sim 0,8$ , в процессе спекания преобладают процессы уплотнения, а при превышении этого значения преобладает процесс роста зерен.

Процесс спекания и эволюции микроструктуры заготовок  $ZnO$  был подробно изучен Чу [9] в широком диапазоне скоростей нагрева (от  $0,5$  до  $15\text{ }^\circ C/мин$ ). Графики зависимости  $\rho(T)$  для различных скоростей нагрева лежат довольно близко друг к другу (рисунок 12.8). Интерес представляет то обстоятельство, что производная  $(1/\rho)d\rho/dT$  для этого диапазона скоростей нагрева укладывается на одну и ту же *обобщенную кривую спекания*<sup>100</sup> (рисунок 12.9). Аналогичное наблюдение было сделано Ланжом [8] и в отношении описанных выше экспериментов по спеканию  $Al_2O_3$ .

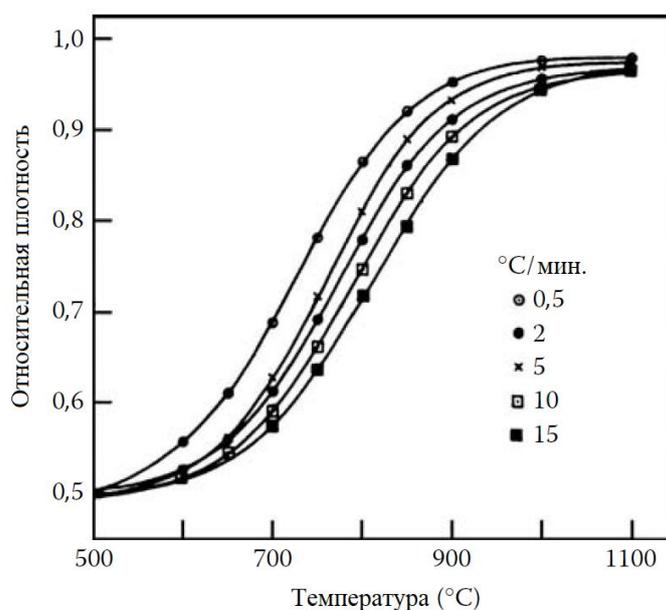


Рисунок 12.8. Зависимость относительной плотности от температуры для заготовок  $ZnO$  с одинаковой начальной плотностью ( $0,50 \pm 0,01$ ),

<sup>100</sup> В иностранной литературе используется термин master curve (прим.ред.)

спеченных при различных скоростях нагрева (0,5–15 °С/мин) [9]

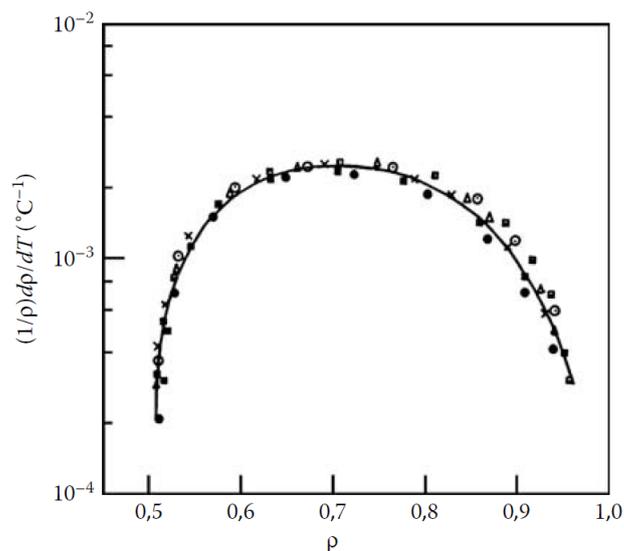


Рисунок 12.9. Изменение скорости уплотнения, приходящееся на единицу изменения температуры в зависимости от плотности. Данные для разных скоростей нагрева укладываются на одну и ту же обобщенную кривую спекания. Использованы данные рисунка 12.8 [9]

При спекании в условиях постоянной скорости нагрева температура спекания  $T$  и время спекания  $t$  связаны следующим уравнением:

$$T = \alpha t + T_0, \quad (12.3)$$

где  $\alpha$  – скорость нагрева,  $T_0$  – начальная температура

Дифференцируя уравнение (12.3), получим:

$$dT = \alpha dt. \quad (12.4)$$

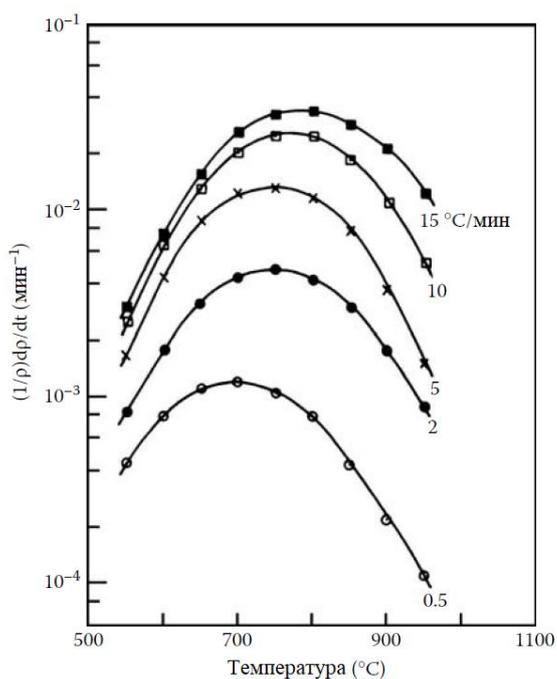


Рисунок 12.10. Зависимость скорости уплотнения от температуры, построенная на основе данных, приведенных на рисунке 12.8. При температурах выше 700 °С скорость уплотнения

пропорциональна скорости нагрева [9]

Согласно формуле (12.4), скорость уплотнения  $(1/\rho)d\rho/dt$  может быть получена из данных, приведенных на рисунке 12.9 путем умножения на  $\alpha$ . Как показано на рисунке 12.10, скорость уплотнения увеличивается с увеличением скорости нагрева. Использование более высоких скоростей нагрева также приводит к получению зерен меньшего размера (рисунок 12.11). Сканирующая электронная микроскопия образцов ZnO, полученных спеканием порошковых заготовок путем нагрева до температуры 1100 °С, показывает, что размер зерен уменьшается в 2 раза при увеличении скорости нагрева от 0,5 °С/мин до 5 °С/мин (рисунок 12.12).

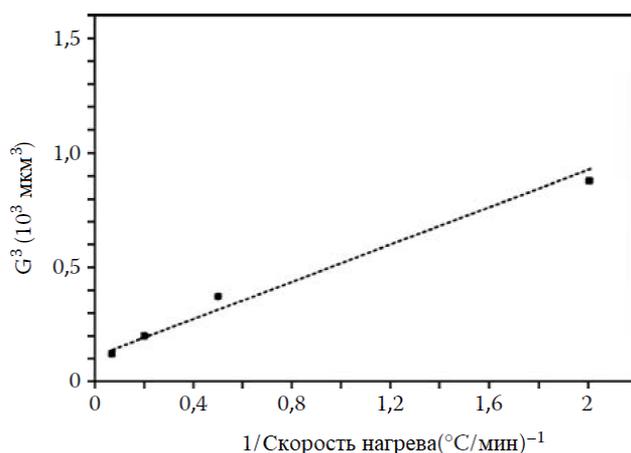


Рисунок 12.11. График зависимости размера зерен ZnO от скорости нагрева [9]

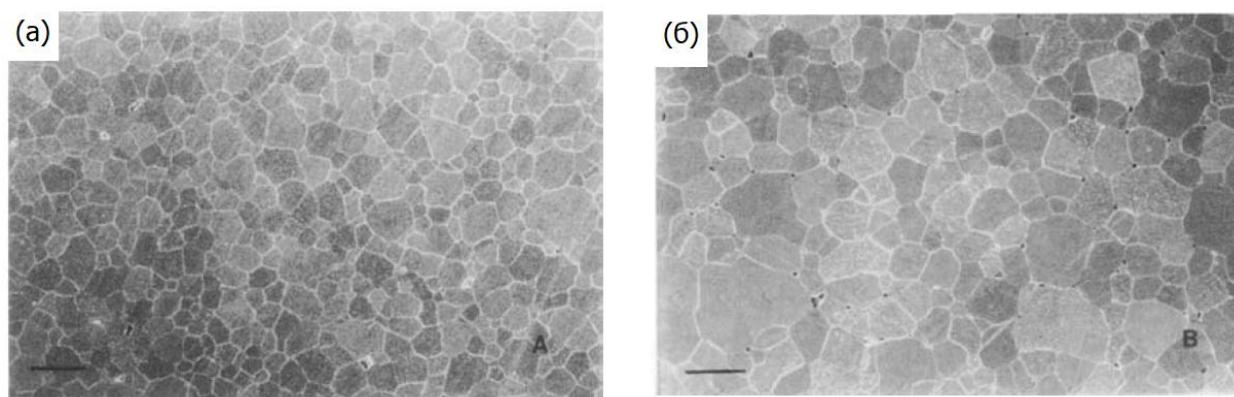


Рисунок 12.12. Микроструктура керамик ZnO, полученных спеканием при температуре 1100 °С при нагреве с различной скоростью: (а) 5 °С/мин, (б) 0,5 °С/мин.

Сканирующая электронная микроскопия [9]

При анализе экспериментальных результатов, полученных при спекании в условиях постоянной скорости нагрева, следует учитывать одновременное протекание процессов уплотнения и укрупнения (роста зерен). В первом приближении можно модифицировать теоретические уравнения, относящиеся к изотермическому спеканию. Как следует из уравнения (8.118), линейную скорость уплотнения (равную одной трети от объемной скорости уплотнения) можно записать в следующем виде:

$$\dot{\epsilon}_p = \frac{H_1 D(T) \phi^{(m+1)/2} \Sigma}{G^m(T, t) kT}, \quad (12.5)$$

где  $\dot{\epsilon}_p$  теперь одновременно является функцией и температуры и времени,  $H_1$  – константа, коэффициент диффузии  $D$  теперь является функцией температуры,  $\phi$  – коэффициент интенсификации напряжений,  $\Sigma$  – напряжение спекания,  $G(T, t)$  представляет собой

функцию, описывающую укрупнение микроструктуры и зависящую от температуры и времени,  $k$  – постоянная Больцмана, а  $m$  – целое число, зависящее от механизма массопереноса ( $m = 2$  для объемной диффузии и  $m = 3$  для диффузии по границам зерен).

Коэффициент диффузии можно записать в следующем виде:

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right), \quad (12.6)$$

где  $D_0$  – постоянная,  $R$  – универсальная газовая постоянная, а  $Q_d$  – энергия активации процесса уплотнения.

Следует ожидать, что функция, описывающая укрупнение микроструктуры, будет иметь тот же вид, что и функция, описывающая рост зерен (уравнение (9.37)) и для изотермического спекания при заданной температуре  $T$  она может быть представлена в виде:

$$G^m(t) = G_0^m + A \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right)t, \quad (12.7)$$

где  $G_0$  – начальный размер зерна,  $A$  – константа,  $Q_c$  – энергия активации процесса укрупнения микроструктуры.

Для описания спекания в условиях постоянной скорости нагрева, уравнение (12.7) можно изменить с целью получения зависимости размера зерна от любых заданных значений температуры и времени спекания:

$$G^m(T, t) = G_0^m + A \int_{t_0}^t \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) dt. \quad (12.8)$$

Подстановка в (12.8) значения  $dt$ , определенного из уравнения (12.4), приводит к получению следующего выражения:

$$G^m(T, t) = G_0^m + \frac{A}{\alpha} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) dT. \quad (12.9)$$

Поскольку интеграл берется только по температуре, то при  $G^m \gg G_0^m$ , уравнение (12.9) может быть записано в виде:

$$G^m \approx \frac{1}{\alpha} F_1(T), \quad (12.10)$$

где  $F_1(T)$  – функция, зависящая только температуры.

При любом значении температуры величина  $G^m$  пропорциональна  $1/\alpha$ , а при  $m = 3$  данные, приведенные на рисунке 12.11, соответствуют соотношению (12.10).

Скорость уплотнения, определяемая уравнением (12.5), может быть найдена при известном соотношении  $G^m(T, t)$ . Если  $G^m \gg G_0^m$ , то применимо уравнение (12.10) и скорость уплотнения может быть выражена как:

$$\dot{\epsilon}_p \approx \alpha F_2(T), \quad (12.11)$$

где  $F_2(T)$  – функция, зависящая только температуры.

Таким образом, скорость уплотнения пропорциональна скорости нагрева  $\alpha$  при любой заданной температуре. Это согласуется с данными, приведенными на рисунке 12.10 для температур, лежащих выше  $\sim 700$  °С.

Для того чтобы определить плотность, необходимо провести интегрирование уравнения (12.11):

$$\frac{1}{3} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho} \approx \alpha \int_{t_0}^t F_2(T) dt. \quad (12.12)$$

Подставляя в уравнение (12.12) значение для  $dt$ , определяемое уравнением (12.4), получим:

$$\frac{1}{3} \ln \frac{\rho}{\rho_0} \approx \int_{T_0}^T F_2(T) dT. \quad (12.13)$$

Согласно этому уравнению, для порошковых заготовок, имеющих одинаковую начальную плотностью  $\rho_0$ , значение плотности при любой заданной температуре не зависит от скорости нагрева и является функцией только температуры. Этот результат хорошо согласуется с данными, приведенными на рисунке 12.8.

#### *Обобщенная кривая спекания*

Экспериментально установлено, что  $\Sigma$  является почти постоянной величиной и  $\phi$  зависит только от плотности (см. Главу 8). Если предположить, что размер зерен зависит только от достигнутой при спекании плотности, то для заданной порошковой заготовки, имеющей некоторый начальный размер зерна, уравнение (12.5) после небольшой перестановки примет вид:

$$\frac{k}{H_1 D_0 \Sigma} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G^m(\rho)}{3\rho\phi^{(m+1)/2}(\rho)} d\rho = \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) dt. \quad (12.14)$$

Интеграл в левой части уравнения (12.14) содержит члены, зависящие только от плотности, и может использоваться для количественной оценки влияния микроструктуры на уплотнение, тогда как правая часть зависит только от  $Q_d$  и температурно-временного режима спекания.

Предположим, что:

$$F(\rho) = \frac{k}{H_1 D_0 \Sigma} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{G^m(\rho)}{3\rho\phi^{(m+1)/2}(\rho)} d\rho \quad (12.15)$$

и

$$\theta(T, t) = \int_{t_0}^t \frac{1}{T} \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) dt. \quad (12.16)$$

Тогда уравнение (12.14) может быть записано в виде:

$$F(\rho) = \theta(T, t). \quad (12.17)$$

Зависимость  $F(\rho)$  от  $\rho$  называется *обобщенной кривой спекания*.

Одним из способов построения обобщенной кривой спекания является определение зависимостей  $G^m(\rho)$  и  $\phi(\rho)$ , с последующим интегрированием объединенных функций уравнения (12.15). Более простая процедура построения обобщенной кривой спекания заключается в использовании равенства, приведенного в уравнении (12.17). Эту процедуру применили Су и Джонсон [10], использовавшие отличную от описанной уравнением (12.5) модель спекания. Обобщенную кривую спекания можно построить на основе серии экспериментов по спеканию с различными временами или температурами. Каждый эксперимент дает измеренную величину  $\rho$  и соответствующее ей значение  $\theta(T, t)$ , найденное путем интегрирования уравнения (12.16) при условии, что значение  $Q_d$  известно или может быть вычислено приблизительно. Наиболее простым способом построения обобщенной кривой спекания является проведение с помощью dilatометра серии экспериментов по спеканию с постоянной скоростью нагрева (четыре или пять скоростей нагрева). На рисунке 12.13 приведена обобщенная кривая спекания, построенная на основе данных для ZnO, изображенных на рисунке 12.8.

После построения обобщенной кривой спекания для конкретной порошковой системы ее можно использовать для оценки кинетики спекания при произвольных температурно-временных режимах. Таким образом, обобщенная кривая спекания может быть полезна при разработке режимов спекания, требующих достижения заданной конечной плотности. Однако для эффективного использования этого способа на практике необходимо понимать его ограничения. Этот способ можно применять только к порошковым заготовкам, полученным из одного и того же исходного порошка, имеющим одинаковую начальную плотность и полученным одним и тем же методом формования. При использовании подхода также предполагается, что размер зерна и геометрические параметры заготовки зависят только от плотности, и что в процессе спекания доминирует один механизм диффузии.

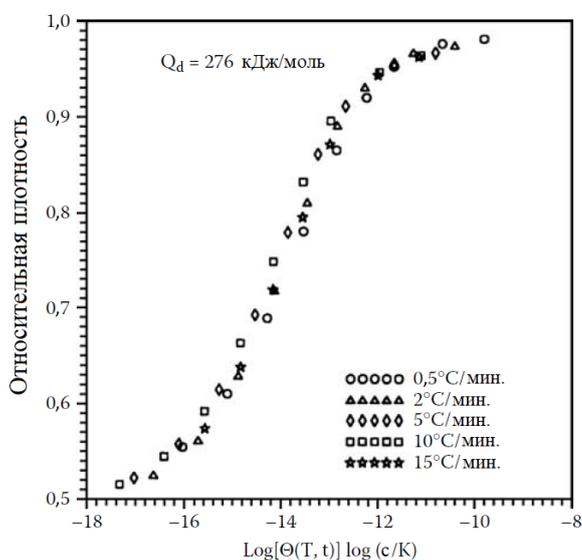


Рисунок 12.13. Обобщенная кривая спекания для ZnO, построенная на основе данных, представленных на рисунке 12.8 [10]

### *Многостадийное спекание*

Многостадийное спекание, включающее дополнительные стадии изотермической выдержки или представляющее собой более сложные температурно-временные режимы, часто используется на практике для получения определенных химических или микроструктурных параметров спекаемого материала. Примером успешного использования многоступенчатого режима спекания является спекание ионопроводящей

керамики (твёрдого электролита) из полиалюмината натрия. Режим спекания содержит два отдельных максимума по температуре [11]. Наилучшие результаты с точки зрения микроструктуры и прочности достигаются в этом случае за счет снижения температуры спекания на 150 °С после достижения первого температурного максимума, равного ~ 1500 °С.

Как было показано в Главе 11, использованный Лин [12] и Чу [13] метод *двухстадийного спекания* привел к снижению среднего размера зерна и повышению однородности микроструктуры образцов ZnO, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Первая стадия состоит из продолжительной выдержки при температуре, лежащей ниже температуры начала усадки (например, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используется режим 800 °С / 50 ч). На этой стадии укрупнение элементов структуры, происходящее за счет поверхностной диффузии или за счет массопереноса через газовую фазу, повышает однородность пористой порошковой заготовки. На втором этапе спекание однородной порошковой заготовки при характерных температурах приводит к получению керамики с малым размером зерен. Следует избегать чрезмерного укрупнения элементов структуры порошковой заготовки на первом этапе. Обычно требуемая степень укрупнения подбирается эмпирическим путем после определения оптимальных условий времени и температуры изотермической выдержки.

### *Быстрый обжиг*

Быстрый обжиг (спекание) является примером контролируемого режима спекания, во время которого порошковая прессовка подвергается кратковременной выдержке при высокой температуре (например, для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> используется режим 1800–1900 °С / 10 минут). Этот процесс оказался эффективным для достижения высокой плотности и сохранения мелкого размера зерен в некоторых керамиках (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и BaTiO<sub>3</sub>), но из-за высокой скорости нагрева этот процесс подходит только для получения тонкостенных изделий или изделий малого размера. Порошковая заготовка проталкивается через короткую (5–10 см) горячую зону трубчатой печи (аналог такой печи приведен на рисунке 12.1) со скоростью от 0,25 до 20 см/мин. Температура горячей зоны и скорость движения заготовки определяют скорость нагрева образца.

Концепция, лежащая в основе процесса быстрого обжига, выдвинутая Бруком [14], была изложена в Главе 9. Наиболее благоприятной является ситуация, при которой энергия активации уплотнения превосходит энергию активации укрупнения зерен. В этом случае при более высоких температурах скорость уплотнения будет выше, чем скорость укрупнения. Таким образом, чем быстрее образец нагревается, проходя через низкотемпературную зону печи (область температур, в которой отношение скорости уплотнения к скорости укрупнения не является благоприятным), тем выше ожидаемый результат. Следовательно, необходимо стремиться к использованию высоких скоростей нагрева и коротких времен выдержки.

Для того чтобы понять будет ли быстрый обжиг давать положительный эффект при спекании конкретных порошковых систем, необходимо знать механизмы, контролирующие процессы уплотнения и укрупнения для данных систем, а также иметь достоверные данные о величинах энергии активации для соответствующих коэффициентов диффузии. В большинстве случаев эта информация отсутствует или является неполной. Лучшим способом проверки эффективности подхода быстрого обжига является проведение соответствующего эксперимента. Тем не менее, для некоторых порошковых систем необходимые данные все же можно найти.

Механизм уплотнения мелкодисперсных порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при средних и высоких температурах контролируется объемной диффузией катиона, энергия активации диффузии равна 580 кДж/моль. Экспериментально определенное значение энергии активации поверхностной диффузии относительно низко (230–280 кДж/моль). Исходя из этого, быстрый обжиг должен быть эффективным подходом к спеканию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. И действительно,

практика показывает, что быстрый обжиг эффективен для производства керамик на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающих высокой плотностью и мелкозернистой структурой, как это было показано на рисунке 9.51 (Глава 9) [15].

Значение энергии активации поверхностной диффузии  $\text{MgO}$  лежит в диапазоне от 360 до 450 кДж/моль, а энергии активации объемной диффузии катионов (считается, что этот механизм диффузии контролирует уплотнение) лежит в диапазоне от 150 до 500 кДж/моль. Значение энергии активации объемной диффузии, определенное из экспериментов по спеканию, лежит в более узком диапазоне (от 250 до 500 кДж/моль), но в этот диапазон все еще попадают значения энергии активации поверхностной диффузии. Считается, что по мере увеличения размера зерна, существенный вклад в уплотнение начинает вносить зернограничная диффузия кислорода. Значение энергии активации диффузии кислорода лежит в диапазоне от 250 до 300 кДж/моль, что значительно ниже, чем у поверхностной диффузии. В случае если процесс уплотнения контролируется зернограничной диффузией кислорода, использование обжига приведет к снижению отношения скорости уплотнения к скорости укрупнения (эффект, противоположный желаемому). Несмотря на отсутствие ясного понимания о диффузионном механизме, контролирующем уплотнение, и точных значений энергии активации, результаты экспериментальных исследований показывают, что быстрый обжиг неэффективен при спекании  $\text{MgO}$ . Этот экспериментальный результат согласуется с общим ходом теоретических рассуждений.

Быстрый обжиг успешно применяется для получения плотной керамики  $\text{BaTiO}_3$ , обладающей мелкозернистой структурой [16]. По сравнению с образцами, полученными свободным спеканием, образцы, полученные быстрым обжигом, при одинаковой плотности обладали меньшим зерном (рисунок 12.14). Информация о механизмах уплотнения и укрупнения, а также о значениях энергии активации для этой системы является неполной.

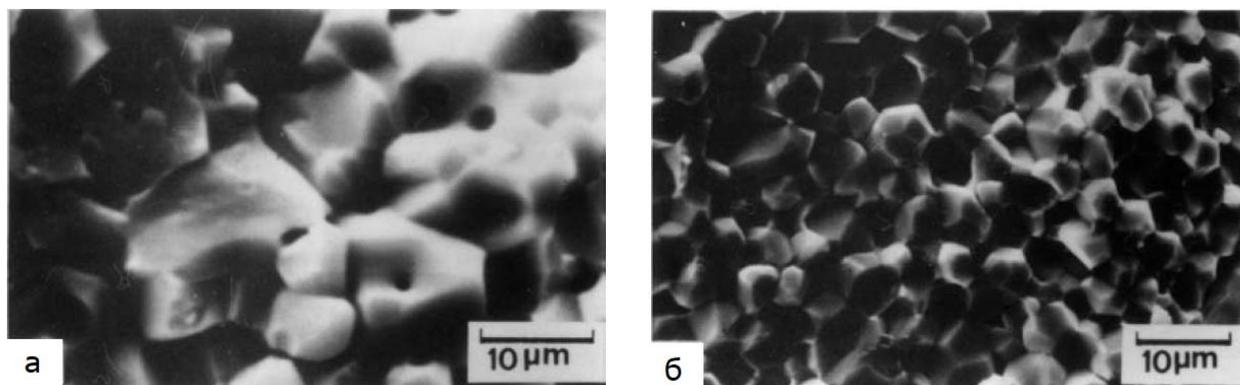


Рисунок 12.14 – Микрофотография поверхности излома керамик  $\text{BaTiO}_3$ , содержащих 2 мол.%  $\text{BaO}$ : (а) керамика, спеченная свободным спеканием при  $1370\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 26 часов и (б) керамика после быстрого обжига при  $1470\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 минут [16].

#### *Спекание с контролируемой скоростью усадки*

В этом методе скорость усадки (или скорость уплотнения) регулируется температурой печи и поддерживается постоянной или ниже некоторого заданного значения [17, 18]. В результате получается довольно сложный температурный режим, иногда схожий с многостадийным режимом спекания. Несмотря на то, что диффузионные механизмы, определяющие усадку в режиме спекания с контролируемой скоростью не до конца ясны, существуют экспериментальные результаты, свидетельствующие о положительном влиянии такого подхода на микроструктуру некоторых керамических материалов, включая такие материалы, в которых на этапе уплотнения наблюдается

протекание химической реакции [19, 20]. Возможность управления температурным режимом спекания ограничена эксплуатационными характеристиками печи и размером спекаемого керамического образца.

### 12.2.3. Газовая среда

Состав газовой среды может оказывать существенное влияние на процесс уплотнения и формирования микроструктуры спекаемого материала. Во многих случаях состав газовой среды может играть ключевую роль в получении высокой плотности при контролируемом размере зерен. Газовая среда не учитывается в моделях, описывающих процесс спекания, но имеющиеся теоретические представления могут послужить основой для понимания эффектов, возникающих при ее использовании. Наблюдаемые эффекты связаны как с физическими процессами (например, захватом газа изолированными порами на заключительной стадии спекания), так и с химическими процессами, влияющими на летучесть, степень окисления и химию дефектов спекаемой системы.

#### *Газ в порах*

Газ из окружающей среды (или летучих компонент спекаемого твердого тела) может быть заперт внутри пор на заключительном этапе спекания в момент, когда сетка открытых пор распадается с образованием изолированных пор. В этот момент давление захваченного изолированной порой газа равно давлению окружающей газовой среды. На дальнейшую кинетику спекания будет оказывать влияние растворимость атомов газа в твердом теле, как это было продемонстрировано Коблом в работе [21] при спекании  $Al_2O_3$ . Кобл обнаружил, что  $Al_2O_3$ , легированный  $MgO$ , может быть спечен до теоретической плотности в вакууме или в атмосфере  $H_2$  или  $O_2$  (способных свободно диффундировать от поры к внешней поверхности твердого тела), но не в  $He$ ,  $Ar$  или  $N_2$  (что эквивалентно воздушной атмосфере), имеющих ограниченную растворимость в  $Al_2O_3$ .

Информация о коэффициенте диффузии газов в керамике часто является недоступной, поэтому трудно предсказать влияние на кинетику спекания конкретного газа, захваченного порами. Однако предполагается, что диффузия по междоузлиям является более предпочтительной для газов с молекулами или атомами относительно малого размера (например,  $H_2$  и  $He$ ), по сравнению с газами, обладающими крупными молекулами или атомами (например,  $Ar$  и  $N_2$ ). Диффузия газов с крупными молекулами или атомами может протекать по вакансионному механизму, но она будет зависеть от стехиометрии твердого тела. Диффузия по границам зерен может обеспечить более легкий путь массопереноса как для мелких, так и для крупных молекул. Спекание в вакууме (по крайней мере, до момента закрытия пор) устраняет проблему захвата газа порами.

Если газ имеет высокую растворимость в спекаемом твердом теле, то при захвате газа порами он не будет оказывать влияния на скорость уплотнения, поскольку во время усадки может быстро диффундировать по объему зерен или вдоль границ зерен. В случае нерастворимого газа, по мере усадки и уменьшения размеров изолированных пор происходит сжатие содержащегося в них газа, и его давление увеличивается. Усадка прекращается, когда давление газа внутри изолированных пор становится равным движущей силе спекания. Предполагая для простоты, что поры имеют сферическую форму, предельная плотность будет достигнута тогда, когда давление газа  $p$  в порах станет равным:

$$p = \frac{2\gamma_{sv}}{r}, \quad (12.18)$$

где  $\gamma_{sv}$  – удельная энергия границы раздела твердое тело-пар, а  $r$  – предельный размер пор.

Для идеализированной микроструктуры, в которой твердая фаза представляет собой сплошную среду, а поры имеют одинаковый радиус  $r$ , предельная пористость  $P$  может быть легко оценена. Применяв газовый закон (закон Бойля-Мариотта)  $p_1V_1 = p_2V_2$  к начальному состоянию системы (при котором поры только стали изолированными) и к конечному состоянию (когда усадка прекратилась) получим:

$$p_0N\left(\frac{4}{3}\pi r_0^3\right) = pN\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right), \quad (12.19)$$

где  $N$  – количество пор в единице объема,  $p_0$  – давление газовой среды, а  $r_0$  – радиус пор в тот момент, когда они становятся изолированными.

Подставляя  $p$  из уравнения (12.18), получим:

$$p_0r_0^3 = 2\gamma_{sv}r^2. \quad (12.20)$$

Пористость  $P_0$  в момент времени, когда поры становятся изолированными, и предельная пористость  $P$  связаны следующим соотношением:

$$\frac{P_0}{P} = \frac{r_0^3}{r^3}. \quad (12.21)$$

Подставляя  $r$  из уравнения (12.20) и выполнив перестановку, получим:

$$P = P_0 \left(\frac{p_0r_0}{2\gamma_{sv}}\right)^{2/3}. \quad (12.22)$$

В соответствии с этим уравнением предельная пористость в основном определяется давлением газовой среды, используемой при спекании, и радиусом изолированных пор в момент их формирования. На практике, повысить конечную плотность позволяет спекание в вакууме и формирование однородной упаковки мелких частиц порошка, приводящее к образованию пор меньшего размера.

Для захваченного порами газа, обладающего ограниченной растворимостью, диффузия в твердом теле достаточно мала для того, чтобы этот газ мог выйти на поверхность за время спекания, однако при этом возможна диффузия газа между соседними порами. В этом случае финальную стадию спекания можно представить следующим образом. После того, как поры станут изолированными, уплотнение будет постепенно замедляться из-за увеличения давления газа внутри уменьшающихся в размерах пор. В конечном итоге будет достигнута предельная плотность, при которой уплотнение практически прекратится, поскольку давление газа в порах сравняется с движущей силой спекания. Любые дальнейшие изменения плотности будут контролироваться процессом газообмена между соседними порами. Обычно поры в спеченном материале имеют некоторое распределение по размеру. Если рассматривать мелкую пору рядом с крупной (рисунок 12.15), то в момент достижения предельной плотности давление  $p_l$  в большой поре определяется выражением:

$$p_l = \frac{n_l kT}{V_l} = \frac{2\gamma_{sv}}{r_l}, \quad (12.23)$$

где  $n_l$  – количество молекул газа в большой поре радиусом  $r_l$  и объемом  $V_l$ .

Из-за того, что давление газа в мелких порах выше, будет иметь место диффузия молекул газа, направленная от мелких пор к крупным. Если  $n_s$  – количество молекул газа,

перенесенных от мелкой поры к большой, то изменившееся давление газа в большой поре равно:

$$p'_l = \frac{(n_l + n_s)kT}{V_l} > \frac{2\gamma_{sv}}{r_l}. \quad (12.24)$$

Поскольку давление газа начинает превышать движущую силу спекания, то крупная пора должна увеличиться в размерах. Увеличение размеров крупной поры будет превышать уменьшение размеров мелкой поры, в результате чего будет наблюдаться увеличение пористости. Как показано на рисунке 12.16, зависимость плотности от длительности спекания такой системы имеет максимум. Следующее за максимумом снижение плотности называется *набуханием* (или *вздутием*).

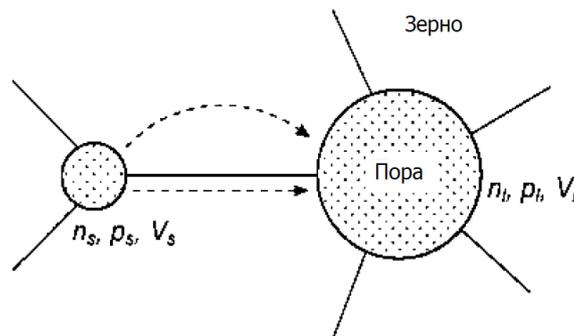


Рисунок 12.15. Схематическое изображение, демонстрирующее параметры двух соседних пор, заполненных газом с ограниченной растворимостью. Диффузия газа направлена от мелкой поры к крупной



Рисунок 12.16. Характерный вид зависимости плотности от длительности спекания порошковой заготовки, содержащей в порах газ с ограниченной растворимостью. Зависимость имеет максимум, обусловленный наличием захваченного порами газа

Для поликристаллических твердых тел необходимо также учитывать и другие эффекты, наблюдающиеся при спекании в газовой среде. Пространственное расположение пор будет оказывать влияние на диффузионный путь газа. При расположении пор внутри зерен, диффузия газа будет зависеть от растворимости газа в кристаллической решетке. Для более распространенного при спекании случая, когда поры расположены на границах зерен, дополнительный диффузионный путь обеспечивает диффузия газа по границам зерен.

В материале, содержащем поры, заполненные ограниченно растворимым или не растворимым газом, к набуханию может приводить объединение нескольких пор, вызванное ростом зерен. Рассмотрим две сферические поры радиуса  $r_1$ , каждая из которых содержит  $n_1$  молекул нерастворимого (или ограниченно растворимого) газа. В тот момент, когда усадка прекращается, давление газа в каждой поре определяется выражением

$$p_1 = \frac{2\gamma_{sv}}{r_1} = \frac{n_1 kT}{V_1}. \quad (12.25)$$

Объем поры  $V_1$  равен  $(4/3)\pi r_1^3$ , и подставив  $V_1$  в уравнение (12.25) получим:

$$r_1 = \left( \frac{3n_1 kT}{8\pi\gamma_{sv}} \right)^{1/2}. \quad (12.26)$$

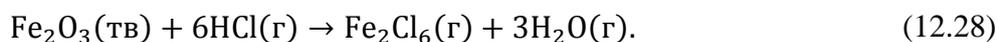
Когда две поры объединяются в результате роста зерен, они образуют единую пору с радиусом  $r_2$ , эта пора содержит  $2n_1$  молекул газа, и тогда условие прекращения усадки задается следующим выражением:

$$r_2 = \left( \frac{6n_1 kT}{8\pi\gamma_{sv}} \right)^{1/2}. \quad (12.27)$$

Уравнения (12.26) и (12.27) показывают, что  $r_2 = \sqrt{2}r_1$ , поэтому  $V_2 = 2\sqrt{2}V_1$ , что превышает  $2V_1$ , то есть суммарный начальный объем двух пор. Это означает, что образовавшаяся в результате объединения пора будет расширяться, приводя к набуханию и снижению плотности, как показано на рисунке 12.16. Набухание также обычно наблюдается, когда относительно плотная керамика предварительно спекается в печи с окислительной атмосферой [22]. Примеси углерода и серы реагируют с газообразным  $O_2$ , диффундирующим по границам зерен, с образованием нерастворимых газов, таких как  $CO$ ,  $CO_2$  и  $SO_2$ , а давление, создаваемое этими газами, достаточно высоко для того, чтобы привести к появлению пустот в структуре спекаемых керамик.

#### *Образование газа при спекании*

Как было описано ранее, режим нагрева является важным технологическим параметром, позволяющим управлять отношением скорости уплотнения к скорости роста зерен во время спекания. Интенсивное образование газа при спекании, вызванное изменением состава или парциального давления газа в газовой среде, является еще одним важным технологическим параметром, позволяющим контролировать микроструктуру. Этот подход продемонстрирован в работе Риди и др. [23-26], изучавших спекание различных оксидов в различных восстановительных средах. Газ, входящий в состав газовой среды, вступает в реакцию со спекаемым порошком с образованием другого газа, суммарный газовый поток увеличивается. Примером такого процесса является спекание оксида железа  $Fe_2O_3$  в среде газообразного  $HCl$ . Реакция может быть записана следующим образом:



Газообразный  $Fe_2Cl_6$ , образующийся в результате реакции, приводит к увеличению суммарного газового потока. На рисунке 12.17 приведены данные по усадке порошка  $Fe_2O_3$  в зависимости от времени спекания при температуре  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в газовых средах с различным парциальным давлением  $HCl$ . Уплотнение ограничивается по мере увеличения парциального давления  $HCl$  и, следовательно, суммарного газового потока. При давлении  $HCl$  выше  $10^{-2}$  МПа (0,1 атмосферы), уплотнение практически полностью подавляется. Как показано на рисунке 12.18, ограничение уплотнения вызвано укрупнением микроструктуры.

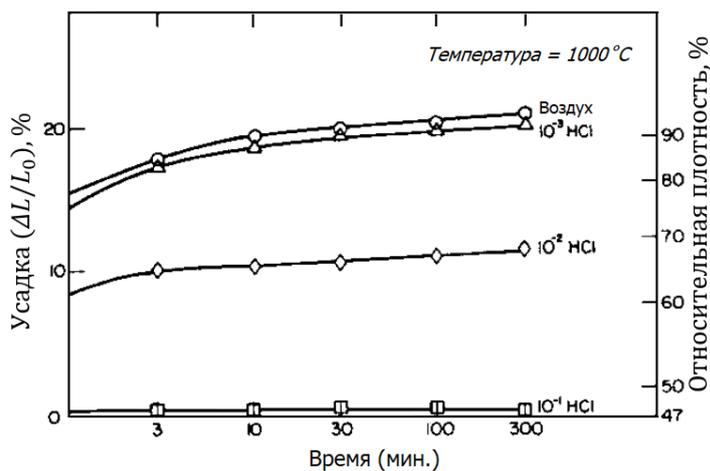


Рисунок 12.17. Зависимость усадки от времени для порошковых заготовок из  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , спеченных при  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  в газовых средах с различным парциальным давлением  $\text{HCl}$  [23]

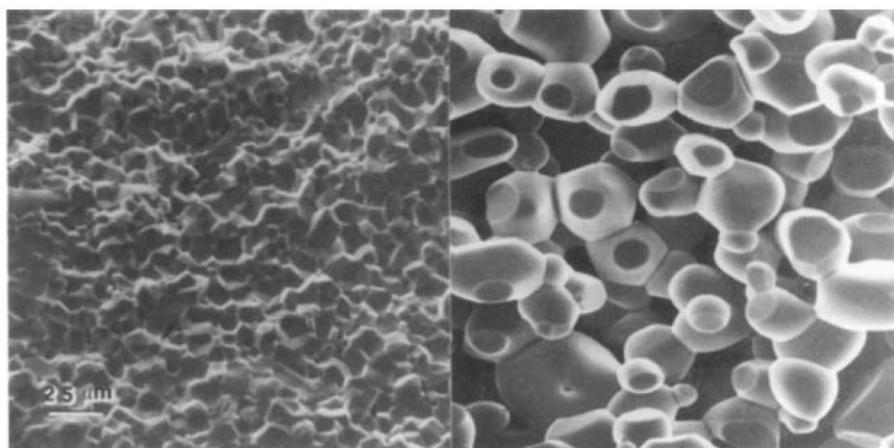


Рисунок 12.18. Микрофотографии изломов порошковых заготовок  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , спеченных в течение 5 часов при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  в воздушной среде (слева) и воздушной смеси, содержащей 10%  $\text{HCl}$  (справа). Сканирующая электронная микроскопия [23]

### *Наличие водяного пара в газовой среде*

Исследования показали, что водяной пар, содержащийся в газовой среде, также может привести к изменению соотношения скорости уплотнения и скорости укрупнения. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  было обнаружено, что по сравнению со спеканием в среде сухого  $\text{H}_2$ , спекание в среде  $\text{H}_2$ , содержащей водяной пар, приводит к увеличению скорости уплотнения, но снижению скорости роста зерен на финальном этапе спекания [27]. Итоговым результатом для среды  $\text{H}_2$ , содержащей водяной пар, является увеличение отношения скорости уплотнения к скорости укрупнения, поэтому зависимость размера зерна от плотности смещается в сторону более высокой плотности при заданном размере зерна.

В случае  $\text{MgO}$  наличие водяного пара в газовой среде увеличивает как скорость уплотнения, так и скорость укрупнения. На рисунке 12.19 приведены данные по уплотнению порошковых заготовок из  $\text{MgO}$  при различных температурах в статичной сухой воздушной среде и в потоке водяного пара [28]. Сравнение данных при любой заданной температуре показывает, что уплотнение в потоке водяного пара происходит быстрее. Зависимость размера зерна от плотности для чистого  $\text{MgO}$ , полученного в аналогичных условиях (рисунок 12.20), показывает, что спекание в среде, содержащей водяной пар приводит к небольшому увеличению размера зерна при любой заданной плотности на промежуточной стадии (относительная плотность  $\rho \approx 0,72\text{--}0,85$ ), однако приводит к уменьшению размера зерна при

более высокой плотности. Повышенная скорость роста зерен в MgO, по-видимому, вызвана ускоренной поверхностной диффузией [29], но механизм ускорения уплотнения до конца не ясен. Изменения коэффициента диффузии и величин межфазных энергий (поверхностной энергии и энергии границ зерен), по-видимому, являются ключевыми факторами, отвечающими за ускорение уплотнения.

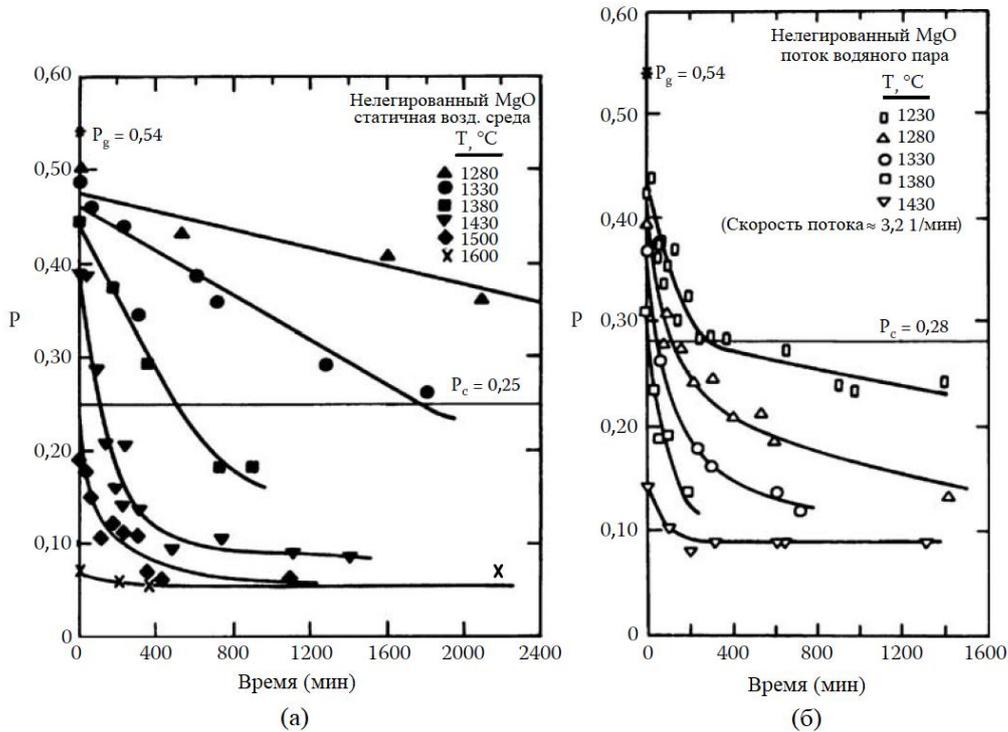


Рисунок 12.19. Зависимость пористости от времени для порошковых заготовок из MgO, спеченных при различных температурах в (а) статичной сухой воздушной среде (б) в потоке водяного пара [28]

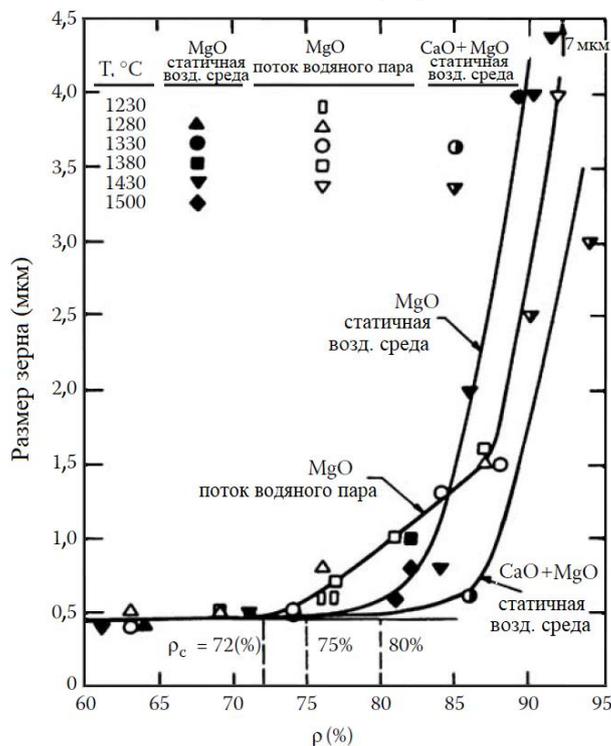


Рисунок 12.20. Зависимость размера зерна от плотности для порошковых заготовок из MgO, спеченных в воздушной среде и в потоке водяного пара; и порошковых заготовок из MgO, легированного CaO, спеченных в статичной воздушной среде [28]

Для некоторых составов, таких как полиалюминат натрия или электрокерамических материалов на основе свинца при спекании может происходить испарение летучих компонентов (например, Na и Pb), что затрудняет контроль химического состава и микроструктуры спекаемого материала. Распространенным подходом к решению этой проблемы является помещение спекаемой порошковой заготовки в засыпку из крупнозернистого порошка того же состава, что приводит к установлению равновесного парциального давления летучего компонента, и снижению его склонности к испарению из спекаемой порошковой заготовки. В качестве примера реализации такого подхода на рисунке 12.21 приведена схема системы, используемой для спекания полиалюмината натрия в лабораторных условиях. Керамика является хорошим ионным проводником даже при температурах ниже 300 °С и используется в качестве твердого электролита в натрий-серных батареях с электродами из плавленной серы и полисульфидов натрия. Спекаемая порошковая заготовка помещается в трубку из оксида алюминия или платины и засыпается крупным порошком. Трубки из оксида алюминия намного дешевле платины, но из-за взаимодействия оксида алюминия со спекаемым материалом трубка может быть использована всего несколько раз, после чего она разрушается. При длительной эксплуатации использование трубок из платины может оказаться экономически более выгодным.

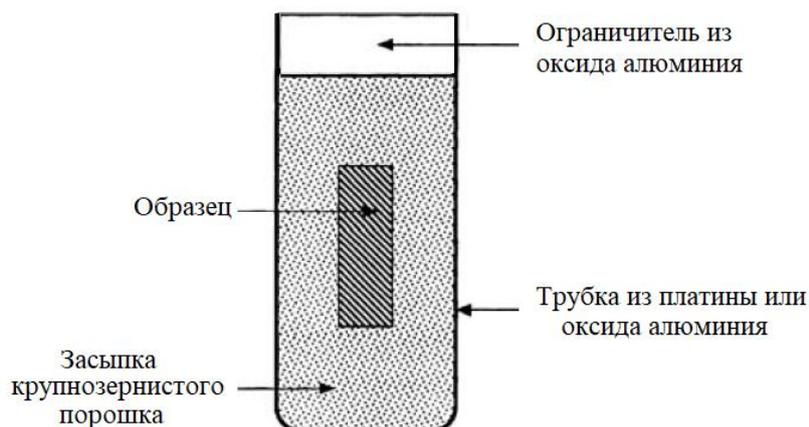
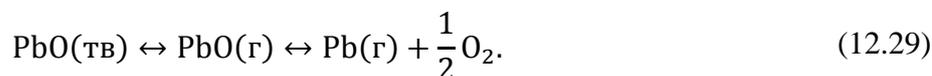


Рисунок 12.21. Оснастка для спекания полиалюмината натрия в лабораторных условиях

Процесс испарения PbO в электрокерамических материалах на основе свинца можно представить в следующем виде [30]:



Свинец ядовит, поэтому, помимо контроля потерь свинца в спекаемом материале, необходимо также обеспечить сбор образовавшегося газообразного свинца или его повторное использование. На практике это достигается путем размещения вокруг спекаемого образца других композиций на основе свинца таких как PbO/PbZrO<sub>3</sub>, используемых для получения цирконата-титаната свинца-лантана [31]<sup>101</sup>. Это делается для создания положительного давления паров в закрытом тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 12.22).

<sup>101</sup> В иностранной литературе используется термин lead-lanthanum-zirconium titanate (PLZT), (прим.ред.)

Использование приведенной на рисунке 12.22 конфигурации тиглей позволяет проводить спекание в контролируемой атмосфере и получать материалы на основе цирконата-титаната свинца-лантан с плотностью близкой к теоретической (рисунок 12.23).

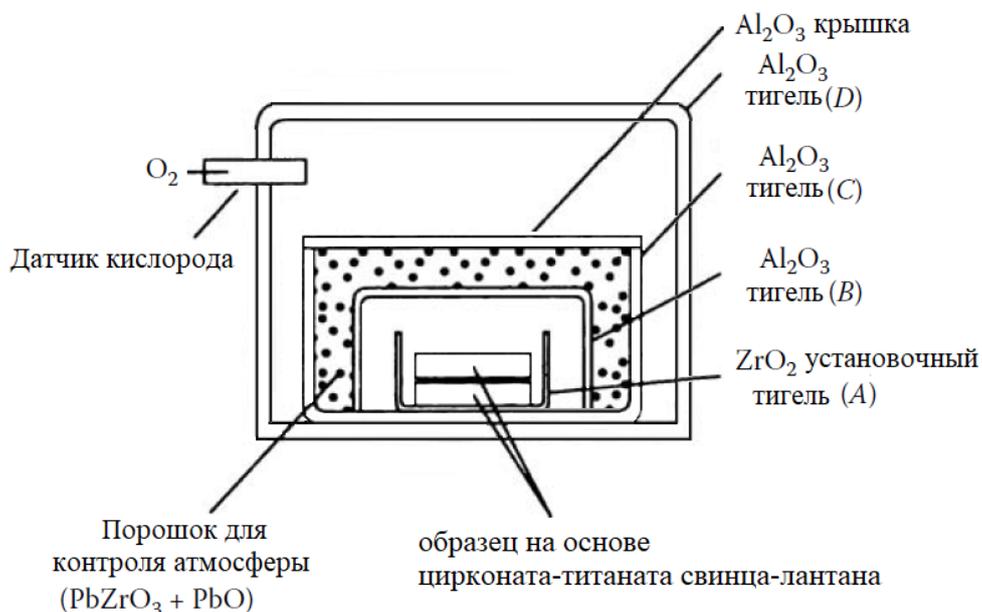


Рисунок 12.22. Аппарат для спекания цирконата-титаната свинца-лантана в контролируемой атмосфере [31]

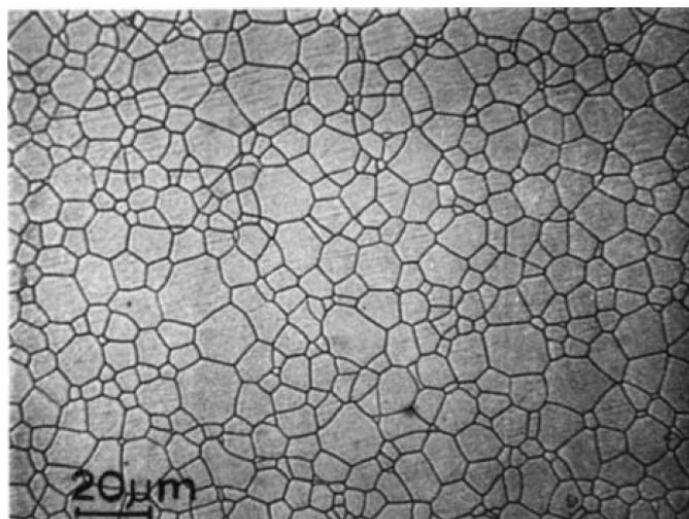


Рисунок 12.23. Микрофотография образца цирконата-титаната свинца-лантана, полученного при спекании в контролируемой атмосфере [31]

Для многих систем спекание становится возможно только при таких высоких температурах, при которых уже начинает происходить их активное термическое разложение. Если скорость разложения высока, то образование пор ограничивает достижение высокой плотности. В общем случае, если необходимо достичь высокой плотности, то убыль массы во время спекания не должна превышать нескольких процентов. Хорошим примером системы, в которой эффекты, связанные с термическим разложением, играют существенную роль является нитрид кремния (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). При высоких температурах, необходимых для уплотнения (1700–1900 °С) нитрид кремния интенсивно разлагается. Реакцию разложения можно записать в следующем виде:



Давление паров газа  $\text{N}_2$ , образующегося при разложении, составляет  $\sim 0,1$  атмосферы при  $1700^\circ\text{C}$  и возрастает до  $\sim 1$  атмосферы при  $1875^\circ\text{C}$ , поэтому в отсутствие контроля за разложением может произойти существенная потеря массы спекаемой заготовки. Одним из подходов к решению этой проблемы является размещение спекаемой заготовки в засыпку из порошка того же состава. Заготовку засыпают порошком в графитовом тигле в атмосфере  $\text{N}_2$  (при атмосферном давлении), после чего тигель закрывают. Более эффективным подходом является использование при спекании избыточного давления  $\text{N}_2$  (до  $10\text{--}20$  атмосфер и выше), с тем чтобы реакция (12.30) смещалась влево [32]. Газообразный азот имеет довольно высокую растворимость в  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , поэтому нежелательные эффекты спекания, связанные с захватом газа порами, отсутствуют даже при таком высоком давлении.

### Степень окисления

Газовая среда оказывает влияние на степень окисления некоторых катионов, особенно катионов переходных элементов (например, Cr). В работах [33-36] было показано, что контроль степени окисления позволяет управлять процессом уплотнения хромсодержащих оксидов. На рисунке 12.24 для трех хромитов приведена зависимость пористости от парциального давления кислорода в атмосфере после спекания в течение 1 ч при температурах  $1600\text{--}1740^\circ\text{C}$ . Хромиты плохо уплотняются при парциальном давлении кислорода, превышающем  $\sim 10^{-10}$  атмосфер. Относительная плотность в 99% и более достигается при спекании хромитов при парциальном давлении кислорода, равном  $\sim 10^{-12}$  атмосфер, при котором ион Cr стабилизируется в трехвалентном состоянии (как  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). При парциальном давлении кислорода, превышающем  $\sim 10^{-12}$  атмосфер,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  становится нестабильным и испаряется в виде  $\text{CrO}_2$  или  $\text{CrO}_3$ . Высокое давление паров усиливает процессы испарения/осаждения, приводя к росту перешейка между спекающимися частицами и укрупнению структуры, при этом уплотнение отсутствует.

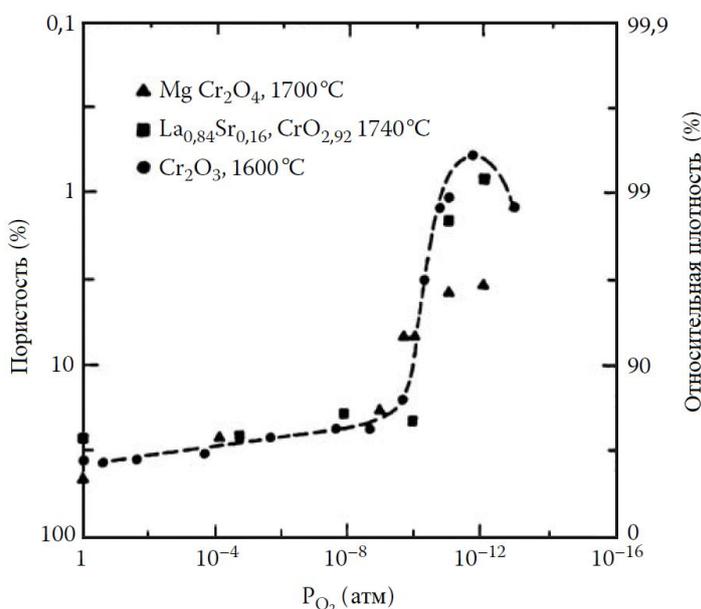


Рисунок 12.24. Зависимость пористости спеченных хромитов от парциального давления кислорода в газовой среде [35]

*Валентность* атома равна количеству связей, которые он образует в наиболее стабильном химическом соединении. Например, валентность атома кислорода равна 2.

С другой стороны, *степень окисления* основана на представлении об ионном строении вещества и представляет собой заряд атома в наиболее вероятном химическом соединении. Часто значения валентности и степени окисления совпадают, как, например, для MgO, в котором степень окисления атома кислорода равна – 2. Однако многие атомы образуют устойчивые соединения, в которых степень окисления отличается от валентности. Например, степень окисления атома хрома равна +6 (например, в CrO<sub>3</sub>), +4 (CrO<sub>2</sub>), +3 (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), +2 (CrO) и 0 (металлический Cr). Степень окисления атома Cr легко изменяется от +6 в атмосфере с высоким парциальным давлением кислорода до +4, +3, +2 и, наконец, 0 по мере снижения парциального давления кислорода. Каждая степень окисления, за исключением степени +3, соответствует оксиду с довольно высоким давлением паров, поэтому в случае Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спекание необходимо проводить в атмосфере, в которой атомы Cr поддерживаются в степени окисления +3 (если необходимо достичь высокой плотности).

Условия термической стабильности вещества могут быть рассчитаны по стандартным термохимическим данным. Результаты наиболее целесообразно отображать на *диаграмме Эллингема*. На рисунке 12.25 приведен пример расчетов, выполненных для различных оксидов хрома [34]. Значения стандартной свободной энергии образования (приходящейся на один моль кислорода) для трех оксидов представлены в зависимости от температуры. Также справа приведены значения парциального давления кислорода (в атмосферах), находящегося в равновесии с реакциями и парциального давления газовых смесей (H<sub>2</sub> – водяной пар и CO – CO<sub>2</sub>), необходимых для получения желаемого парциального давления кислорода. Например, на рисунке 12.25 показано, что для того, чтобы избежать восстановления Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Cr (нижняя диагональная линия на рисунке) при 1600 °C (вертикальная линия) парциальное давление кислорода не должно быть ниже 10<sup>-11,7</sup> (или 2×10<sup>-12</sup>). Из рисунка 12.24 видно, что максимальная плотность, равная 99,4% достигается, когда парциальное давление кислорода составляет ~2×10<sup>-12</sup> атмосфер, что соответствует равновесному парциальному давлению кислорода между Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Cr.

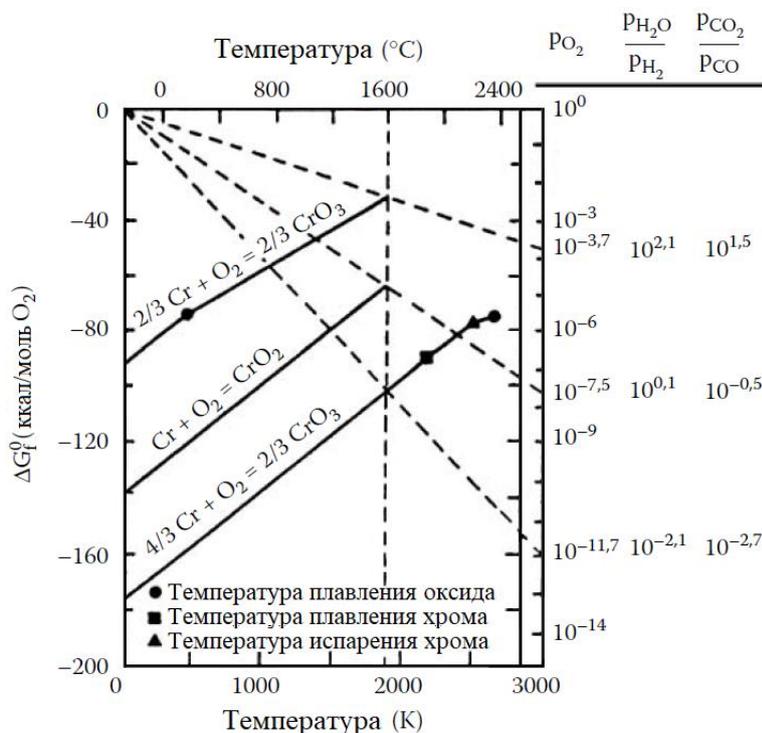


Рисунок 12.25. Температурная зависимость стандартной свободной энергии образования оксидов хрома [34]

Как показано на рисунке 12.24, подход, основанный на контроле степени окисления, используемый при спекании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , также может быть применен и к другим хромитам. Однако значимый эффект от этого подхода, наблюдаемый при спекании хромитов, не наблюдается при спекании других керамических систем. Следовательно, применимость этого подхода ограничена. Использование  $\text{TiO}_2$  в качестве легирующей добавки [37] позволяет проводить спекание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при существенно более высоком парциальном давлении кислорода ( $10^{-1}$  атмосфер) и при более низкой температуре ( $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Механизм влияния добавки  $\text{TiO}_2$  на спекание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ясен не до конца, но предполагается, что ионы  $\text{Ti}^{4+}$  замещают ионы Cr со степенью окисления выше 3, тем самым подавляя образование летучих оксидов  $\text{CrO}_2$  и  $\text{CrO}_3$ . Другое предположение состоит в том, что добавление  $\text{TiO}_2$  к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводит к образованию вакансий хрома, увеличивающих скорость спекания.

Контроль газовой среды особенно важен при спекании ферритов для магнитных применений, например таких как марганец-цинковые ферриты и никель-цинковые ферриты с кристаллической структурой шпинели [38]. Помимо подавления испарения цинк содержащего компонента, контроль газовой среды позволяет получить в спеченном материале правильную концентрацию железа, необходимую для достижения требуемых магнитных свойств. Формула стехиометрических соединений может быть записана в общем виде как  $\text{M}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , где M – это Ni или Mn. Коммерчески доступные соединения часто являются нестехиометрическими и для получения желаемых свойств должны быть известны или рассчитаны их точные составы. Никель-цинковые ферриты, описываемые формулой  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$ , должны иметь дефицит железа (то есть  $0 < y < 0,025$ ) для того, чтобы поддерживать высокое значение магнитной проницаемости и низкое значение тангенса угла магнитных потерь. Степень окисления +2 является наиболее стабильной как для Ni, так и для Zn. Степень окисления +3 для Fe стабильна только при небольшом дефиците железа (или избытке кислорода). Следовательно, никель-цинковые ферриты могут быть спечены в различных окислительных средах (например, на воздухе или в кислороде).

Система марганец-цинк усложняет процесс спекания ферритов поскольку имеет структуру шпинели. Фаза шпинели стабильна только в определенном диапазоне температур, зависящем от состава газовой среды. Такие ферриты, описываемые формулой  $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{2+y}\text{O}_4$ , содержат избыток железа ( $0,05 < y < 0,20$ ). Концентрация Fe в степени окисления +2 (т.е. «двухвалентное железо») играет ключевую роль в достижении желаемых свойств – высокого значения магнитной проницаемости и низкого значения тангенса угла магнитных потерь. Для получения необходимой концентрации двухвалентного железа ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3} \approx 0,05/2,00$ ) применяется двухступенчатый режим спекания (рисунок 12.26). Образец сначала спекают при температуре ( $1250\text{--}1400\text{ }^\circ\text{C}$ ) в атмосфере с высоким парциальным давлением кислорода (от 0,3 до 1 атмосферы) для того, чтобы минимизировать испарение цинка. На этом этапе уплотнение и рост зерен практически завершаются. На втором этапе образец отжигают при меньшей температуре ( $1050\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) в атмосфере с достаточно низким парциальным давлением кислорода (50–100 ppm) для достижения необходимой концентрации двухвалентного железа.

На рисунке 12.27 приведена схема изменения состава марганцево-цинковых ферритов во время спекания. Во время первой стадии спекания феррит имеет состав, соответствующий точке S. На второй стадии равновесие достигается быстро из-за довольно высокой температуры отжига; феррит приобретает другой состав (соответствующий точке A), который зависит от температуры и атмосферы отжига. Дальнейшее охлаждение вдоль линии C ведёт к дополнительным изменениям состава при достижении равновесия. На практике, при использовании таких скоростей охлаждения состав существенно не изменяется.

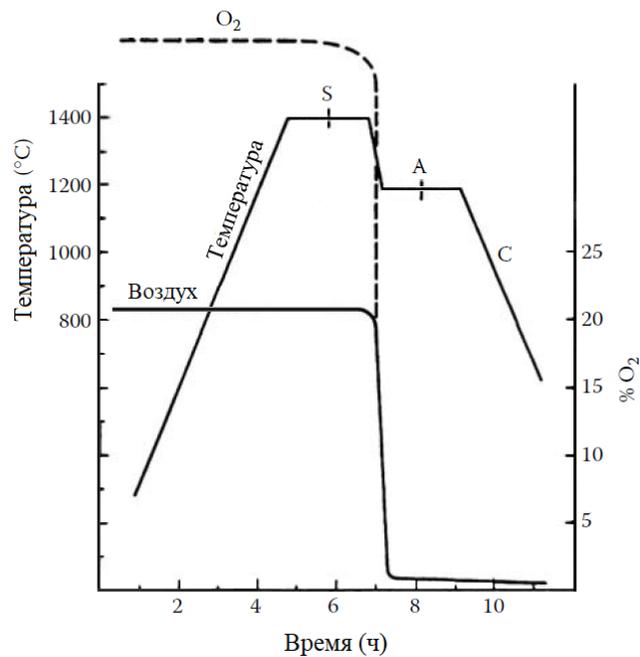


Рисунок 12.26. Схематическое изображение режима спекания марганцево-цинковых ферритов [38]

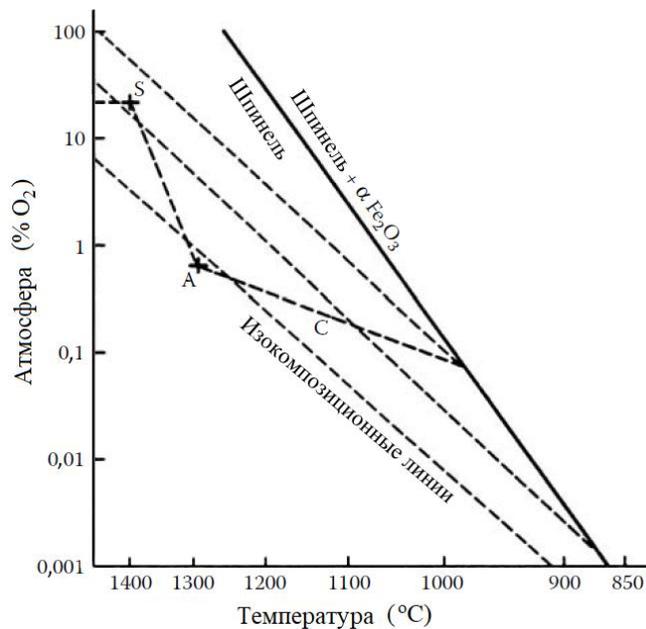


Рисунок 12.27. Схематическое изображение изменения состава марганцево-цинковых ферритов во время спекания [38]

### Химия дефектов и стехиометрия

Кинетика спекания высокостехиометрических оксидов (например,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$ ) слабо зависит от парциального давления кислорода, варьируемого в широком диапазоне значений. Для других оксидов, в частности оксидов переходных металлов, парциальное давление кислорода может оказывать существенное влияние на концентрацию и тип дефектов кристаллической решетки и, следовательно, на стехиометрический состав. Следовательно, спекание таких оксидов в значительной степени зависит от парциального давления кислорода в атмосфере. Ионы кислорода имеют ионный радиус, превышающий радиус большинства катионов в соединении, в результате чего ионы кислорода менее

подвижны, поэтому скорость спекания часто контролируется диффузией ионов кислорода. Таким образом, использование газовой среды, вызывающей в спекаемом материале повышение концентрации кислородных вакансий, может ускорять спекание. На практике трудно разделить влияние газовой среды на химию дефектов и стехиометрию от влияния газовой среды на механизмы спекания, не приводящих к уплотнению (диффузия через газовую фазу и поверхностная диффузия).

Рейнен [39] обнаружил, что спекание  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  и  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  существенно замедляется для порошков, содержащих избыток Fe или Al, и объяснил это поведение уменьшением концентрации кислородных вакансий. Ян [40] исследовал уплотнение и рост зерен  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в зависимости от парциального давления кислорода при трех различных температурах. Тип и концентрация дефектов решетки будет изменяться при изменении парциального давления кислорода в газовой среде, однако плотность спеченного материала не будет зависеть от атмосферы (рисунок 12.28а). С другой стороны, как показано на рисунке 12.28б, парциальное давление кислорода будет оказывать существенное влияние на рост зерен при спекании. Высокое парциальное давление кислорода в газовой среде приводит к получению мелкого зерна, в то время как спекание при низком парциальном давлении кислорода приводит к получению более крупных зерен. Причины этого явления ясны не до конца, но существует предположение о том, что диффузия кислорода в решетке контролирует подвижность пор. Поскольку объемная диффузия кислорода протекает быстрее при более низком парциальном давлении кислорода, то увеличение коэффициента подвижности пор приводит к более быстрому росту зерен, если подвижность границ контролируется движением пор.

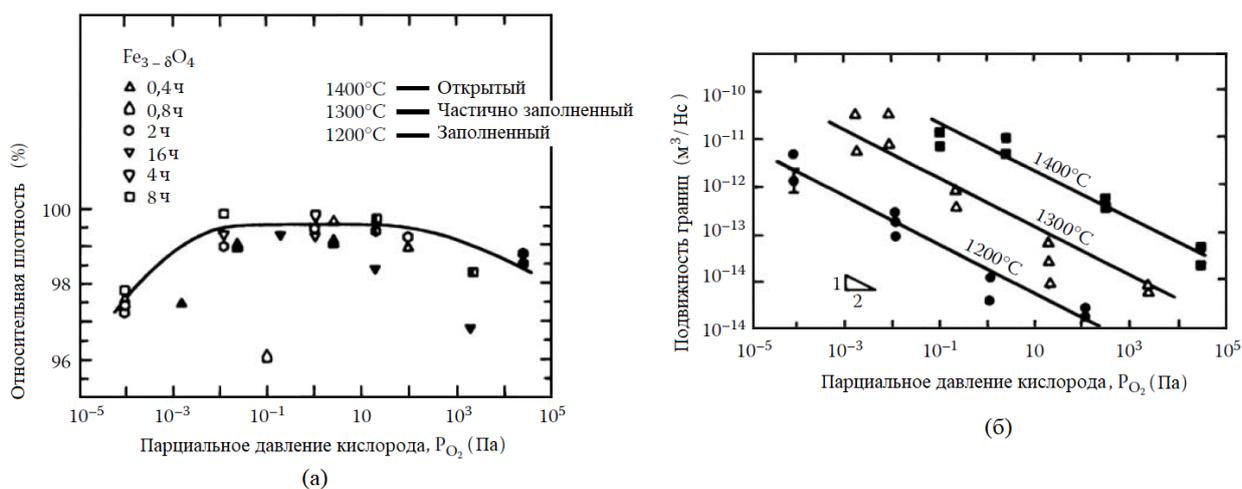


Рисунок 12.28. Данные для (а) относительной плотности и (б) коэффициента подвижности границ в зависимости от парциального давления кислорода в газовой среде для заготовок, полученных спеканием порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [40]

#### 12.2.4. Получение газовой среды требуемого состава

При спекании могут использоваться газовые среды различного состава и с различным парциальным давлением кислорода. В некоторых случаях также требуется контроль скорости потока газа, подаваемого в печь. Используемые газы обычно коммерчески доступны (например,  $\text{O}_2$ , воздух,  $\text{N}_2$ , Ar, He и  $\text{H}_2$ ). Обычно для создания инертной атмосферы используется Ar или He, но коммерчески доступные (технические) газы содержат небольшое количество кислорода (10–100 ppm) и иногда перед подачей газа в печь требуется проводить его дополнительную очистку путем пропускания через поглотитель кислорода. При спекании нитридов (например,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) часто применяется  $\text{N}_2$ , но использовать его при высоких температурах следует с осторожностью. Азот реагирует

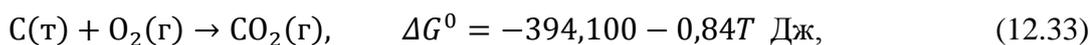
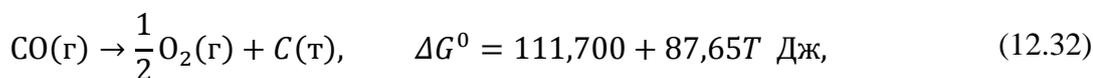
с тугоплавкими металлическими нагревателями и теплозащитными экранами с образованием нитридов, сокращая тем самым срок службы печи, а также реагирует с графитом с образованием ядовитых газов. С осторожностью следует обращаться и с водородом, поскольку он взрывоопасен. При этом газовые смеси на основе He и Ar, содержащие менее 5% H<sub>2</sub> не являются взрывоопасными и безопасны в обращении.

Газовую среду с высоким парциальным давлением кислорода можно получить с помощью O<sub>2</sub> или воздуха, тогда как среду с низким парциальным давлением кислорода (до ~ 10<sup>-2</sup> атмосфер) создают путем смешения O<sub>2</sub> и инертного газа (He, Ar или N<sub>2</sub>). Более низкое парциальное давление кислорода (менее ~ 10<sup>-4</sup> атмосфер) обычно создается путем организации потока смеси газов, таких как H<sub>2</sub>-водяной пар или CO-CO<sub>2</sub>. Обращаться с указанными газовыми смесями следует с осторожностью, поскольку H<sub>2</sub> взрывоопасен, а CO ядовит. Смешение газов CO-CO<sub>2</sub> выполняется перед подачей смеси в печь (например, путем пропускания газов в нужных пропорциях через колонну, заполненную стеклянными шариками), при этом скорость поток газовой смеси через печь должна быть постоянной. Для контроля парциального давления кислорода в смесях H<sub>2</sub>-водяной пар, водород пропускается через газоочиститель, представляющий собой барботер с дистиллированной, температура которой поддерживается постоянной.

Равновесное парциальное давление кислорода в смеси при любой заданной температуре рассчитывается с использованием стандартных термодинамических уравнений и соответствующих термохимических данных [41]. Например, если требуется создание парциального давления кислорода в 10<sup>-11,7</sup> атмосфер при 1600 °С (как показано на рисунке 12.25), то необходимо установить следующее равновесие:



Эта реакция является комбинацией следующих двух реакций:



где  $\Delta G^0$  – стандартное изменение свободной энергии реакции.

Для реакции, описываемой уравнением (12.31), получаем:

$$\Delta G^0 = -282,400 + 86,81T \text{ Дж}. \quad (12.34)$$

Полагая, что  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ , где  $K_p$  – константа равновесия реакции, а  $T = 1873 \text{ К}$ , получим  $\ln K_p = 7,70$ . Константа равновесия определяется следующим выражением:

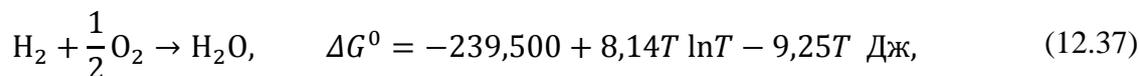
$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}(p_{\text{O}_2})^{1/2}}. \quad (12.35)$$

Подставляя в уравнение (12.35) значение  $p_{\text{O}_2} = 10^{-11,7}$  атмосфер и  $\ln K_p = 7,70$ , получим:

$$\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = 10^{-2,5}. \quad (12.36)$$

Найденное из уравнения (12.36) значение близко к значению, показанному на рисунке 12.25.

Используя выражение (12.37) для того же значения  $p_{O_2} = 10^{-11,7}$  атмосфер при температуре 1600 °С можно определить отношение парциального давления паров воды к парциальному давлению водорода (12.38).



$$\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 10^{-1,9}. \quad (12.38)$$

Таким образом, если в газовой смеси  $H_2$ -водяной пар  $p_{H_2} = 1$  атмосфер, то  $p_{H_2O}$  должно быть равно 0,013 атмосфер, что соответствует давлению насыщенных паров воды при температуре 11,1 °С. Требуемая газовая смесь может быть получена пропусканием  $H_2$  через барботер с чистой водой при 11,1 °С. При этом водород будет насыщаться водяным паром. При установлении равновесия реакции при 1600 °С, парциальное давление кислорода в печи будет составлять  $10^{-11,7}$  атмосфер.

### 12.3. МИКРОВОЛНОВОЕ СПЕКАНИЕ

Интерес к использованию микроволнового излучения для нагрева и спекания керамик растет начиная с 1970-х годов. Принципы и примеры использования микроволнового излучения для обработки и спекания керамик, а также других материалов, приведены в нескольких обзорных статьях [42, 43] и материалах конференций [44, 45]. Микроволновый нагрев принципиально отличается от традиционного нагрева печей электрического сопротивления (рисунок 12.29). При микроволновом нагреве тепло выделяется внутри материала за счет взаимодействия его атомов, ионов и молекул с микроволновым излучением. Скорость нагрева при микроволновом спекании может превышать 1000 °С/мин, что отражается на увеличении скорости уплотнения. Однако контроль процесса микроволнового спекания затруднен. Локальный перегрев оказывает существенное влияние на искажение формы спекаемого образца, а определенные частоты микроволнового излучения могут приводит к формированию в спекаемом образце градиента температуры. По этой причине добиться достаточно равномерного нагрева при микроволновом спекании непросто.

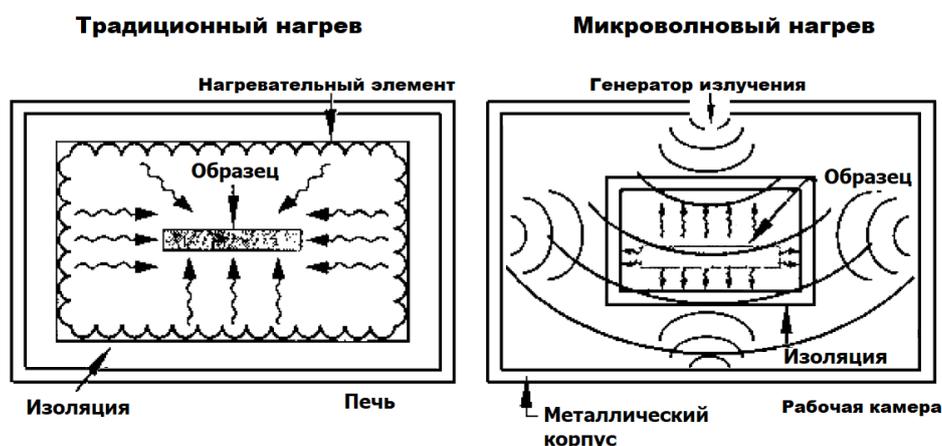


Рисунок 12.29. Схематическое изображение различий методов свободного спекания и микроволнового спекания [42]

### 12.3.1. Взаимодействие микроволнового излучения с твердым телом

Микроволновое излучение – это электромагнитные волны с частотой, лежащей в диапазоне 0,3–300 ГГц или, что то же самое, с длиной волны, лежащей в диапазоне от 1 мм до 1 м. Такой диапазон длин волн сопоставим с линейными размерами большинства изготавливаемых керамических изделий. Как и другие электромагнитные волны, микроволновое излучение характеризуется компонентами электрического и магнитного поля, амплитудой и фазовым углом, а также способностью распространяться (т.е. передавать энергию из одной точки пространства в другую). Эти характеристики определяют взаимодействие волнового излучения с материалами, которое в некоторых случаях может привести к нагреву материалов.

Как показано на рисунке 12.30, в зависимости от электрических и магнитных свойств твердого тела микроволновое излучение может проходить сквозь него, поглощаться или отражаться [42]. Микроволновое излучение проникает в металлы лишь на небольшую глубину (порядка 1 мкм), поэтому металлы можно считать непрозрачными для микроволнового излучения или хорошими отражателями. Большинство диэлектрических материалов, таких как  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$  и стекло, прозрачны для микроволнового излучения при комнатной температуре, но при нагревании выше определенной критической температуры  $T_c$  они начинают поглощать микроволновое излучение. Другие керамики, такие как  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  и  $SiC$ , поглощают микроволновое излучение уже при комнатной температуре. Добавление второй фазы, поглощающей микроволновое излучение, к изначально прозрачной керамике может существенно усилить взаимодействие системы с микроволновым излучением.

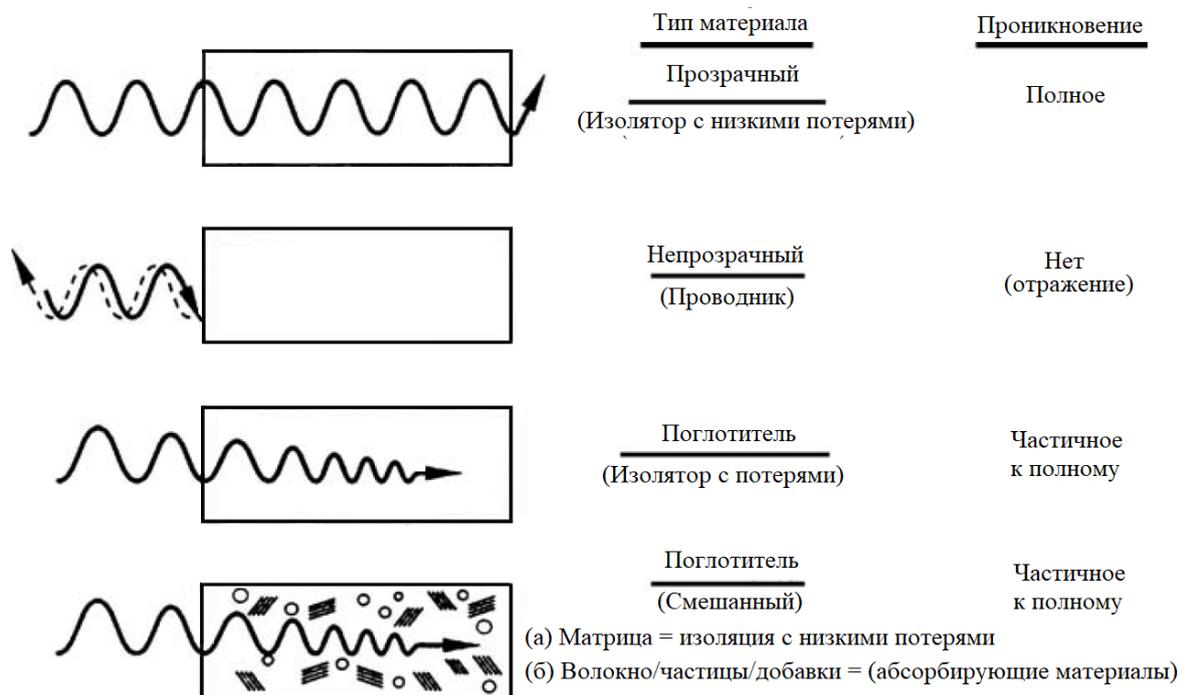


Рисунок 12.30. Схематическое изображение взаимодействия микроволнового излучения с материалами [42]

Степень взаимодействия компонент электрического и магнитного поля микроволнового излучения с диэлектрическими или магнитными материалами определяет скорость, с которой энергия рассеивается в материале с помощью различных механизмов. Наиболее важными свойствами материала, определяющими взаимодействие с

микроволновым излучением, являются *диэлектрическая проницаемость*  $\epsilon$  для диэлектрического материала и *магнитная проницаемость*  $\mu$  для магнитного материала. Обычно оперируют относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_r$  (также называемой *диэлектрической постоянной*), равной  $\epsilon/\epsilon_0$ , и относительной магнитной проницаемостью  $\mu_r$  равной  $\mu/\mu_0$ , где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость вакуума, а  $\mu_0$  – магнитная проницаемость вакуума. В переменных полях взаимодействие лучше всего описывается с помощью комплексных величин. Например, в случае диэлектрической проницаемости можно записать:

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (12.39)$$

где  $\epsilon_r^*$  — это комплексная относительная диэлектрическая проницаемость,  $\epsilon_r'$  и  $\epsilon_r''$  действительная и мнимая часть комплексной относительной диэлектрической проницаемости вещества  $j = \sqrt{-1}$ .

Когда микроволновое излучение проникает в материал, электромагнитное поле вызывает движение (колебание) свободных и связанных заряженных частиц (например, электронов и ионов) и диполей. Это движение встречает сопротивление, поскольку вызывает отклонение от положения равновесия системы. Сопротивление движению, обусловленное трением, действием упругих и инерционных сил, приводит к рассеянию энергии. В результате этого происходит нагрев материала. Тангенс угла потерь  $tg \delta$ , определяемый выражением (12.40), используется для оценки потерь, возникающих из-за всех механизмов диссипации энергии.

$$tg \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (12.40)$$

Средняя мощность, рассеиваемая на единицу объема материала, определяется следующим выражением:

$$W = \pi E_0^2 f \epsilon_0 \epsilon_r'' = \pi E_0^2 f \epsilon_0 \epsilon_r' tg \delta, \quad (12.41)$$

где  $E_0$  – амплитуда колебаний электрического поля, определяемая как  $E = E_0 \exp j\omega t$ , а  $f$  – частота колебаний, равная  $\omega/2\pi$ .

Согласно уравнению (12.41), мощность, поглощаемая материалом, зависит от (1) частоты и квадрата амплитуды колебания электрического поля и (2) диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь материала. На практике эти величины взаимозависимы, поэтому сложно изменить одну величину, не изменяя другие. Тем не менее, уравнение (12.41) в общих чертах показывает характеристики, определяющие поглощающую способность материала при заданных параметрах излучения.

Поскольку электрическое поле ослабевает по мере распространения волны в материал, глубина проникновения волн является важным параметром. Если какой-либо из линейных размеров спекаемого материала превышает глубину проникновения, то равномерного нагрева ожидать не стоит. В литературе приводятся несколько различных параметров для измерения глубины проникновения. *Глубина скин-слоя*  $D_s$ , обычно используемая для металлов, показывает расстояние в материале, на котором электрическое поле падает до значения, равного  $1/e$  от своего первоначального значения, где  $e$  – основание натурального логарифма, равное 2,718. Глубина скин-слоя определяется как:

$$D_s = \frac{c}{\sqrt{2\pi f} (\epsilon_r')^{1/2} tg \delta}, \quad (12.42)$$

где  $c$  – скорость света.

Для металлов  $D_s$  на микроволновых частотах составляет порядка 1 мкм, тогда как для диэлектриков, таких как  $Al_2O_3$ ,  $D_s$  составляет порядка 1 м. Для заданного материала уравнение (12.42) показывает, что глубина скин-слоя уменьшается с увеличением частоты микроволнового излучения. Другой параметр, характеризующий глубину скин-слоя, часто называемый глубиной проникновения  $D_p$  определяется как глубина, на которой мощность снижается до половины от своего значения на поверхности материала. Глубина проникновения может быть записана в виде:

$$D_p \approx \frac{c}{10f(\epsilon_r')^{1/2} \operatorname{tg} \delta} \quad (12.43)$$

Уравнения (12.41)–(12.43) показывают, что наиболее важными характеристиками материала, определяющими его взаимодействие с микроволновым излучением, являются диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_r'$  и тангенс угла потерь  $\operatorname{tg} \delta$ . Во время микроволнового нагрева и  $\epsilon_r'$ , и  $\operatorname{tg} \delta$  изменяются по мере увеличения температуры, и данные об этих изменениях важны для понимания и управления процессом микроволнового спекания. На рисунках 12.31 и 12.32 отражено изменение  $\epsilon_r'$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для некоторых керамических материалов при микроволновом нагреве на частотах 8–10 ГГц. За исключением  $Al_2O_3$ , значение  $\epsilon_r'$  не претерпевает серьезного изменения при увеличении температуры, в то время как значение  $\operatorname{tg} \delta$  существенно изменяется. Для таких материалов как  $Al_2O_3$ , BN,  $SiO_2$  и стеклокерамика, значение  $\operatorname{tg} \delta$  с увеличением температуры изменяется медленно до некоторой критической температуры  $T_c$ . При температурах выше  $T_c$  взаимодействие материалов с микроволновым излучением становится более интенсивным и  $\operatorname{tg} \delta$  довольно быстро увеличивается с ростом температуры.

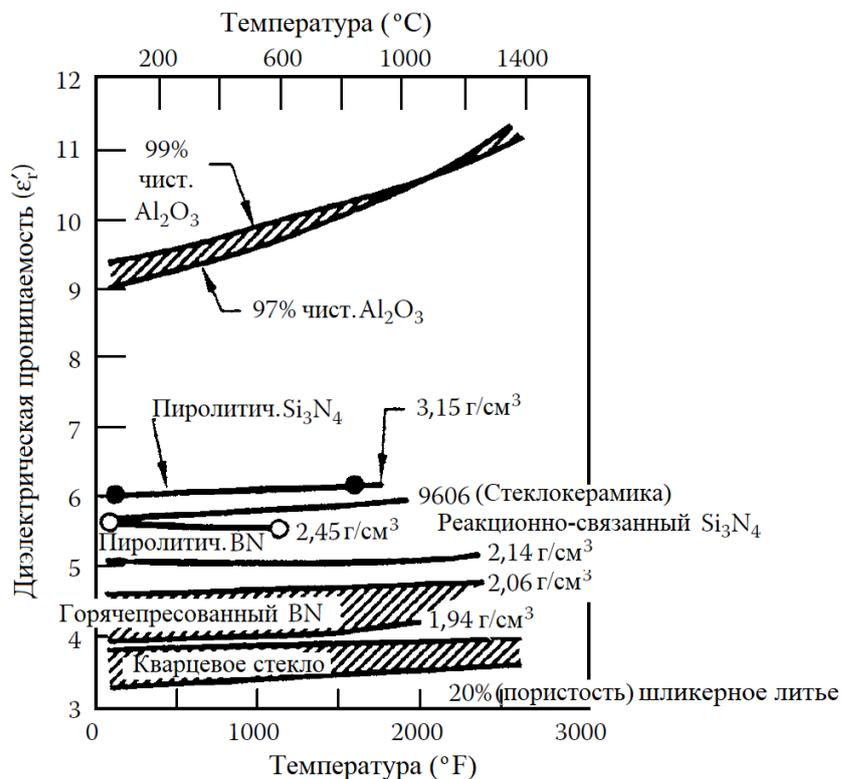


Рисунок 12.31. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости микроволнового излучения (на частотах 8–10 ГГц) для некоторых керамических материалов [42]

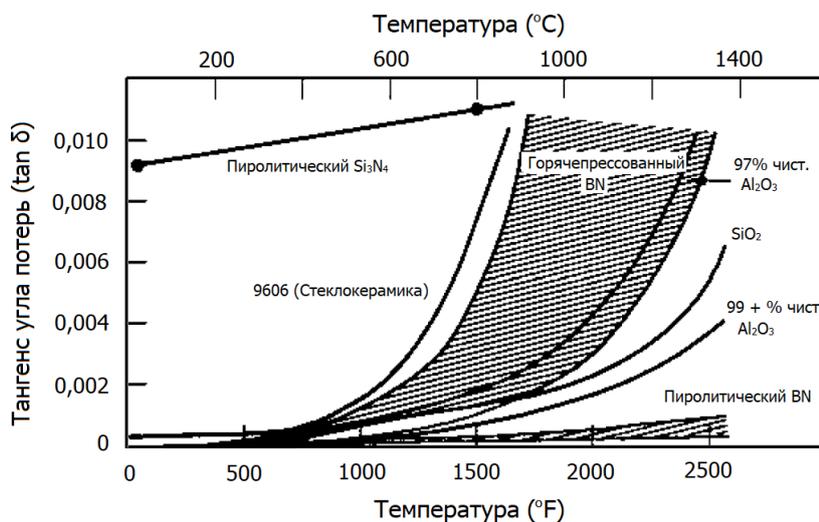


Рисунок 12.32. Температурная зависимость тангенса угла потерь (на частотах 8–10 ГГц) для некоторых керамических материалов [42]

Для того, чтобы преодолеть проблему неэффективного микроволнового нагрева при низких температурах, спекаемые материалы могут быть предварительно нагреты традиционным способом до температуры  $T_c$ , при которой микроволновое излучение эффективно взаимодействует с материалом и обеспечивает его последующий быстрый нагрев до высоких температур, необходимых для спекания. Другой подход заключается в частичном покрытии внутренних поверхностей камеры установки для микроволнового спекания (резонатора) тонким слоем SiC. При подаче микроволнового излучения слой SiC начинает его интенсивно поглощать. Тепло, выделяемое слоем SiC, нагревает спекаемый материал до температуры  $T_c$ , после чего материал начинает разогреваться за счет собственного поглощения микроволнового излучения.

### 12.3.2. Метод микроволнового спекания

Метод микроволнового спекания керамик довольно прост. Спекаемый образец помещается в непоглощающий или слабопоглощающий изоляционный материал (например, рыхлый и не электропроводящий порошок), после чего устанавливается в камеру спекания (резонатор). Если спекаемый керамический материал правильно изолирован, то можно использовать и обычную бытовую микроволновую печь [46], но достичь равномерного нагрева в этом случае будет затруднительно. На рисунке 12.33 приведены основные элементы лабораторного оборудования для микроволнового спекания керамик [47]. Ключевым элементом такого оборудования является микроволновой генератор. Большинство генераторов работают на частоте 2,45 ГГц, но для обеспечения более равномерного нагрева необходим диапазон частот от 2,45 до 85 ГГц [48]. В работе [49] сообщается об использовании установки микроволнового спекания конвейерного типа, в которой спекаемые образцы протягиваются через микроволновый резонатор.

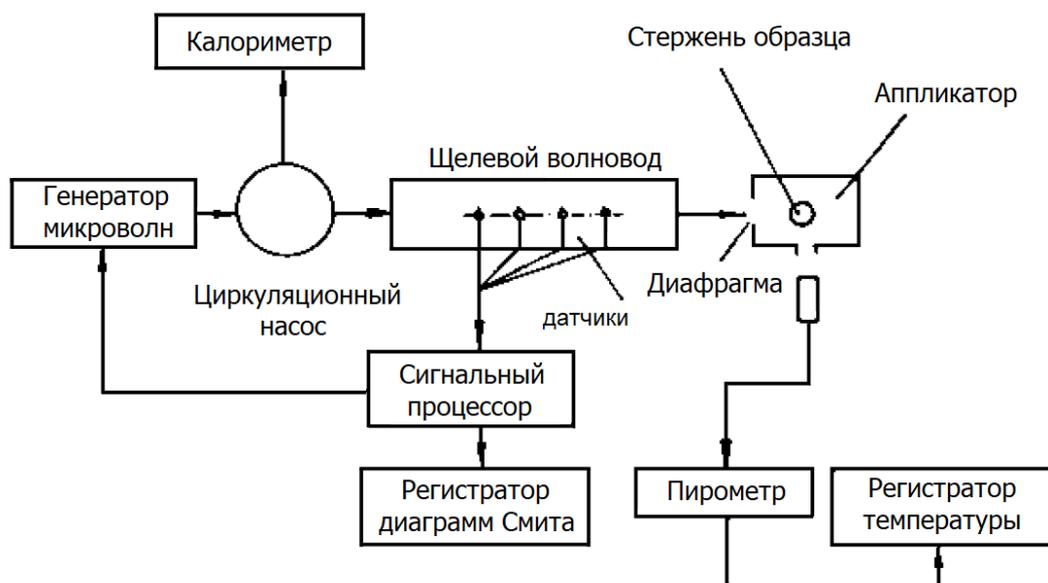


Рисунок 12.33. Схематическое изображение принципиальной схемы установки для микроволнового спекания [47]

### Управление микроволновым спеканием

Во время микроволнового нагрева поглощение электромагнитной энергии повышает температуру всего образца, но потеря тепла с поверхности приводит к тому, что края оказываются холоднее внутренней области образца. Таким образом, в керамике с плохой теплопроводностью могут возникать большие *градиенты температуры*. Форма спекаемого образца и частота микроволнового излучения оказывают сильное влияние на температурные градиенты, и обеспечение равномерного нагрева может быть затруднено. Наличие таких градиентов температур (которые не так сильны при свободном спекании) приводит к появлению в спекаемом материале градиента плотности. При высоких скоростях нагрева, обычно используемых при микроволновом спекании, градиенты плотности приводят к неоднородному распределению свойств и даже к растрескиванию образца. Локализация нагрева также может привести к локальному *неуправляемому нагреву (перегреву)*, при котором температура образца резко возрастает, что может привести к его плавлению.

Поглощение энергии при микроволновом спекании пропорционально объему спекаемого образца, а потеря тепла пропорциональна площади его поверхности, поэтому градиент температуры должен зависеть от отношения поверхности образца к его объему. Если керамическая заготовка имеет сложную форму, то разные ее области, имеющие разное отношение площади поверхности к объему, будут подвержены влиянию различных градиентов температур [50]. Одним из подходов к снижению температурных градиентов является изоляция спекаемого образца с помощью порошковой засыпки из материала, не поглощающего или слабо поглощающего микроволновое излучение.

Частота микроволнового излучения также играет важную роль в появлении температурных градиентов внутри керамик [48]. При низких температурах, когда значение  $tg \delta$  невелико и при низких частотах (2,45 ГГц), глубина скин-слоя  $D_s$  обычно оказывается больше линейных размеров образца (уравнение (12.42)), следовательно, можно ожидать квазиоднородного поглощения энергии образцом. При более высоких температурах и частотах глубина скин-слоя  $D_s$  может оказаться меньше линейных размеров образца, в результате чего нагрев осуществляется главным образом с

поверхности. Таким образом, еще одним подходом к снижению температурных градиентов является одновременное использование двух источников микроволнового излучения, работающих на широко разнесенных частотах (например, 2,45 ГГц и 30 ГГц). Регулируя мощности каждого источника независимо друг от друга, можно управлять скоростью и пространственным распределением поглощения энергии в образце.

Измерять температуру с высокой точностью при микроволновом спекании оказывается гораздо труднее, чем при свободном спекании. Из-за влияния микроволнового излучения непосредственно на термопару, на ее правильную работу полагаться нельзя [51]. Наличие термопар в камере спекания при микроволновом нагреве керамик с низкими тангенсом угла потерь ( $\operatorname{tg} \delta < 0,1$ ) может приводить к локальному искажению электромагнитного поля и усилению поглощения энергии, повышению потерь тепла за счет теплопроводности и даже перегреву. Для того, чтобы избежать описанных выше проблем, а также серьезных ошибок при измерении температуры, по возможности следует использовать бесконтактную систему измерения, например, оптический пирометр.

### 12.3.3. Микроволновое спекание керамик

Микроволновый нагрев используется для спекания различных керамик [42-45], и интерес к этому методу растет. Наиболее подробные исследования микроволнового спекания были выполнены на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и полученные результаты позволяют сравнить характеристики образцов, полученных при микроволновом нагреве, с характеристиками, полученными на аналогичных образцах при традиционном нагреве. Результаты показывают существенное увеличение скорости спекания и роста зерен при использовании микроволнового нагрева, но механизмы, ответственные за эти изменения, ясны не до конца.

На рисунке 12.34 приведены данные Дженни и Кимри [52] по уплотнению заготовок из порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{MgO}$ , при традиционном и микроволновом нагреве (28 ГГц). В экспериментах использовались одинаковые порошковые заготовки (с относительной плотностью  $\approx 0,55$ ), которые нагревались с одинаковой скоростью (50 °С/мин) до необходимой температуры с последующей изотермической выдержкой в течение 1 ч. Данные по свободному спеканию хорошо согласуются с данными, полученными другими исследователями в аналогичных экспериментах на этом же порошке. В противоположность им образцы, полученные с помощью микроволнового спекания, демонстрируют существенное увеличение скорости спекания. Усадка начинается при температурах ниже 900 °С, а относительная плотность более 90% достигается уже при температуре 950 °С. Как было отмечено ранее, точное измерение и управление температурой при микроволновом спекании является сложной задачей. Однако маловероятно, что такое большое снижение температуры (300–400 °С), необходимой для достижения заданной плотности, могло быть связано с ошибками в измерении температуры. Данные по энергии активации, определенные по скоростям уплотнения при различных температурах изотермической выдержки (рисунок 12.35), показывают, что значение энергии активации при микроволновом спекании (170 кДж/моль) значительно ниже, чем при свободном спекании (575 кДж/моль).

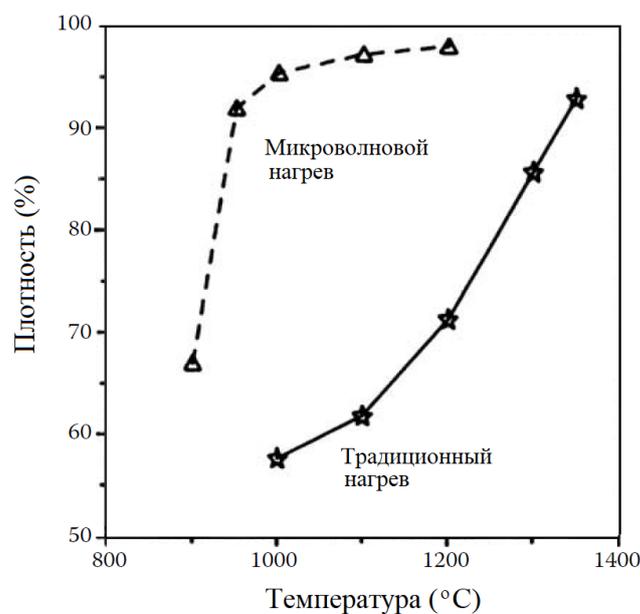


Рисунок 12.34. Зависимость относительной плотности от температуры для заготовок из порошка  $Al_2O_3$ , легированного  $MgO$ , при спекании с помощью микроволнового и традиционного нагрева [52]

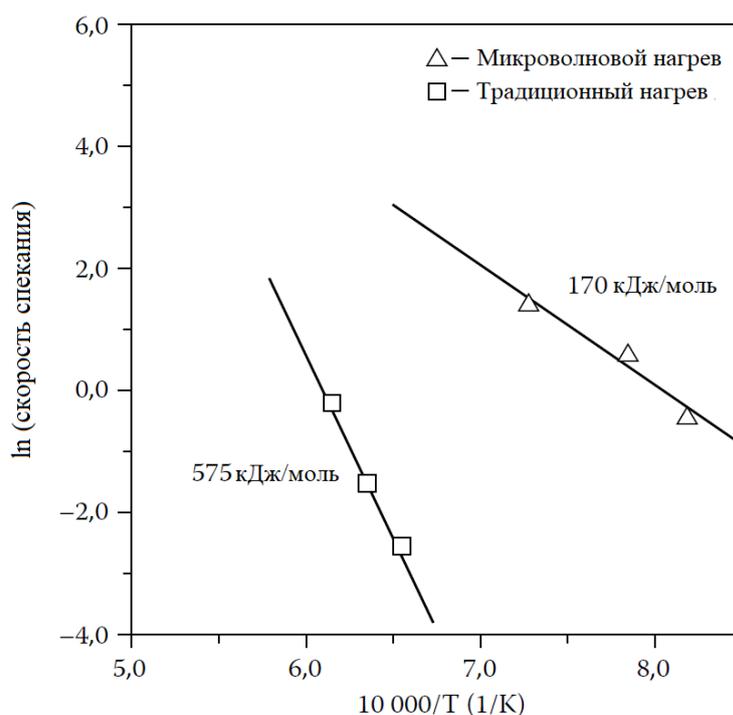


Рисунок 12.35. Диаграмма Аррениуса для скорости уплотнения (при относительной плотности 0,80), полученная для заготовок из порошка  $Al_2O_3$ , легированного  $MgO$ , при спекании с помощью микроволнового и традиционного нагрева [52]

В следующей серии экспериментов [53] на плотных образцах из  $Al_2O_3$ , легированного  $MgO$ , полученных горячим прессованием, изучалась кинетика роста зерен при традиционном и микроволновом нагреве (28 ГГц). Было показано, что эволюция микроструктуры происходит примерно одинаково при обоих типах нагрева, а кинетика нормального роста зерен хорошо описывается кубическим законом. Однако, как показывают данные, приведенные на рисунке 12.36, рост зерен при микроволновом нагреве происходит быстрее. Энергия активации роста зерен при

микроволновом нагреве (480 кДж/моль) оказалась на 20% ниже, чем при обычном нагреве (590 кДж/моль). Полученные значения энергии активации соответствуют процессу роста зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , контролируемого ростом мелких частиц второй фазы  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , расположенных на границах зерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , поскольку использованная в экспериментах концентрация  $\text{MgO}$  (0,1 мас.%) существенно превышает предел растворимости  $\text{MgO}$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (~ 0,025 мас.%).

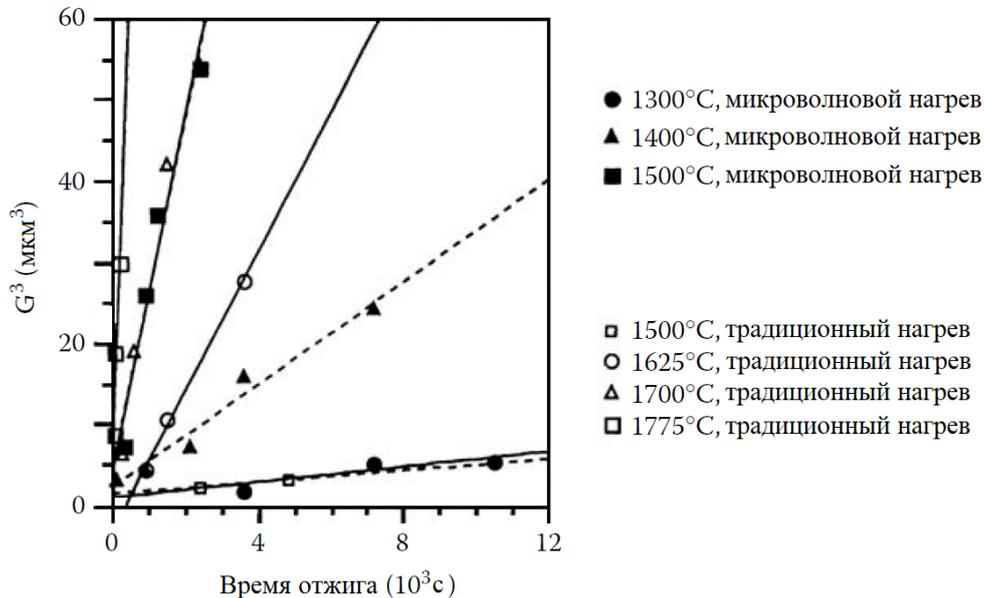


Рисунок 12.36. Кинетика роста зерен в плотных образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированного  $\text{MgO}$ , полученных горячим прессованием. Исследования выполнены в условиях микроволнового и традиционного нагрева. В обоих случаях кинетика роста зерен описывается кубическим законом, но при микроволновом нагреве рост зерна происходит быстрее [53]

Результаты исследования диффузии кислорода в сапфире (монокристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) с помощью изотопа  $^{18}\text{O}$  показывают, что коэффициент диффузии при микроволновом нагреве в 2 раза выше, чем при традиционном нагреве [52]. Кроме того, энергия активации диффузии при микроволновом нагреве (410 кДж/моль) значительно ниже, чем при традиционном нагреве (710 кДж/моль). Такое повышение коэффициента диффузии кислорода в сапфире указывает на то, что ни свободные поверхности, ни границы зерен, присутствующие в поликристаллических материалах, не являются существенными причинами ускорения диффузии.

### 12.3.4. Плазменное спекание

Разновидностью микроволнового спекания является спекание в *плазме*, генерируемой в микроволновом резонаторе или полученной радиочастотным индуктивно-связанным методом [54-58]. Этим методом могут быть достигнуты высокие скорости нагрева (порядка 100 °C/мин) и быстрое спекание (скорость относительной линейной усадки до 3% в секунду) изделий, представляющих собой трубки и стержни малого диаметра, без их повреждения при спекании. Например, Генрихсен и др. [58] добился получения максимальной плотности образцов в виде трубок путем их перемещения со скоростью 25 мм/мин через область ~50 мм, в которой поддерживалась плазма. Схема описанного метода приведена на рисунке 12.37.

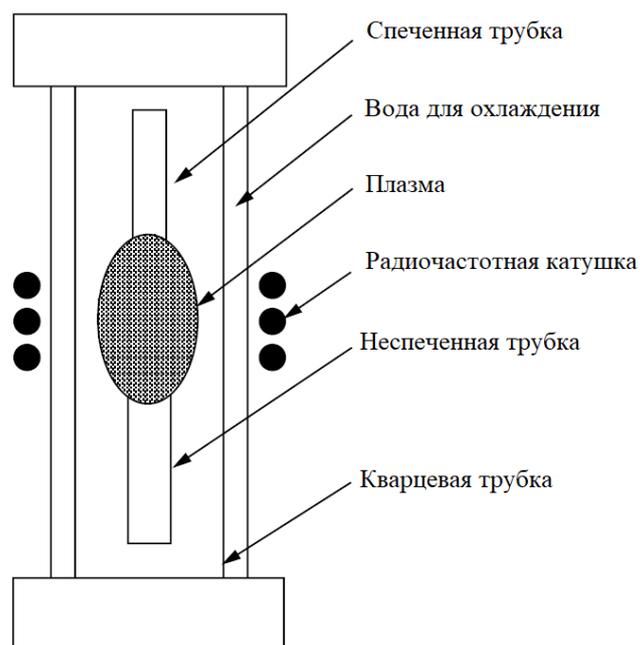


Рисунок 12.37. Схематическое изображение установки для плазменного спекания

В литературе имеются данные о существенном ускорении процесса уплотнения при плазменном спекании различных керамических материалов, но механизмы этого уплотнения в настоящее время ясны не до конца. При спекании  $Al_2O_3$  в плазме, генерируемой микроволновым излучением, Су и Джонсон [57] обнаружили существенно более высокие скорости уплотнения по сравнению со свободным спеканием в том же температурно-временном диапазоне. Эти результаты показывают, что помимо высокой скорости нагрева образца, достижимой при использовании плазмы, ускорению спекания способствует *атермический эффект*, вызванный наличием плазмы. Су и Джонсон связали этот атермический эффект, наблюдаемый при спекании  $Al_2O_3$ , с увеличением концентрации атомов Al, находящихся в междоузлиях. Предполагается, что доминирующим механизмом спекания является зернограничная диффузия атомов Al, находящихся в междоузлиях.

### *Электроимпульсное плазменное спекание*

Попытки увеличения скорости нагрева привели к появлению таких терминов, как *супербыстрое* или *ультрабыстрое* спекание. Одним из методов реализации высокой скорости нагрева является метод *электроимпульсного плазменного спекания* (также известный как метод искрового плазменного спекания)<sup>102</sup>. Этот метод заключается в пропускании импульсов постоянного тока через графитовую пресс-форму (содержащую порошок), с одновременным приложением давления 30–50 МПа (рисунок 12.38). В этом методе трудно оценить реальную температуру спекания образца, поскольку ее обычно измеряют с помощью оптического пирометра, сфокусированного на внешней стенке графитовой пресс-формы. Пропускание импульсов тока приводит к нагреву как пресс-формы, так и образца. Скорости нагрева могут достигать до 2500 °С/мин. Название метода объясняется тем, что в ранних работах высокие скорости нагрева связывали с образованием электрических пробоев (электрических искр или плазмы), возникающих в точках соприкосновения частиц порошка<sup>103</sup>. Использование этого метода позволяет

<sup>102</sup> В иностранной литературе используются термины spark plasma sintering – SPS, field assisted sintering – FAST, pulse electric current sintering – PECS (прим.ред.)

<sup>103</sup> В настоящее время признаков образования плазмы в области контакта спекающихся части не

достигать исключительно высоких скоростей уплотнения при минимальном росте зерен. Этот метод особенно полезен для спекания плотных керамик из наноразмерных порошков [59, 60]. Изделия, получаемые методом электроимпульсного плазменного спекания, ограничены простыми формами<sup>104</sup>, например формой диска. Ограничение вызвано необходимостью использования осесимметричных пресс-форм.

Близким методом является термобарическое спекание, при котором смесь компонентов (например, Ti и C) нагревается в форме, а затем, при пропускании импульса электрического тока, вступает в химическую реакцию и воспламеняется. Этот процесс можно рассматривать как самораспространяющийся высокотемпературный синтез под действием приложенного давления. Таким методом получают плотные керамики на основе боридов, нитридов и карбидов [61].

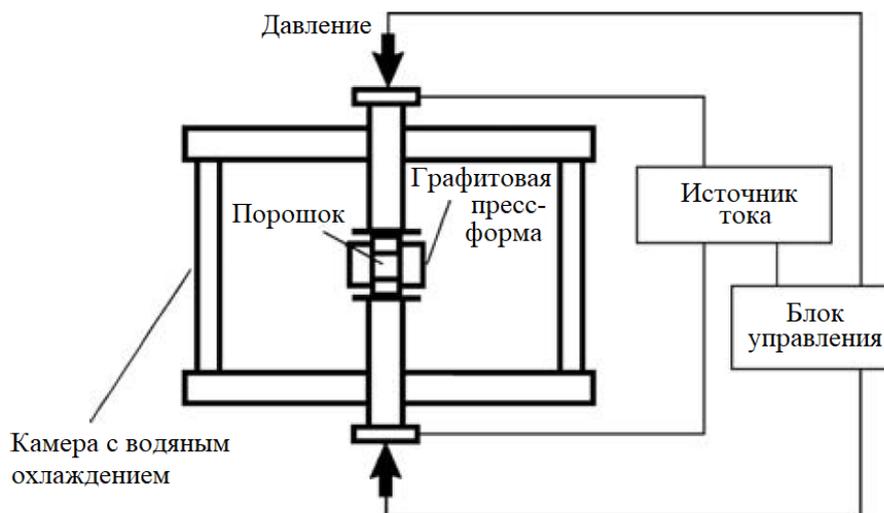


Рисунок 12.38. Схематическое изображение установки для электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС, SPS)

## 12.4. СПЕКАНИЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Спекание в условиях приложенного внешнего давления обычно называют *спеканием под давлением*<sup>105</sup> или *спеканием при помощи давления*<sup>106</sup>. Этот метод особенно актуален для получения плотных образцов из материалов, обладающих сильной ковалентной связью (таких как SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), а также композитов, чье уплотнение традиционными методами спекания затруднено. Существует три основных способа приложения давления к спекаемому образцу:

1. Горячее прессование – способ, при котором давление прикладывается одноосно к порошку, находящемуся в пресс-форме.

---

обнаружено: Hulbert. D.M. The absence of plasma in «Spark Plasma Sintering» / Hulbert. D.M [et. al.] // Journal of Applied Physics. – 2008. – 104. – P. 033305-1 - 033305-7 <https://doi.org/10.1063/1.2963701> (прим.ред.)

<sup>104</sup> Современные возможности по изготовлению изделий сложной формы методом электроимпульсного плазменного спекания представлены в специализированном сборнике: Spark Plasma Sintering: Current status, new developments and challenges. Editor(s): Giacomo Cao, Claude Estournès, Javier Garay, Roberto Orrù, Spark Plasma Sintering, Elsevier, 2019, 320 p. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-02428-7> (прим.ред.)

<sup>105</sup> В иностранной литературе используется термин pressure sintering (прим.ред.)

<sup>106</sup> В иностранной литературе используется термин pressure-assisted sintering (прим.ред.)

2. Ковка – способ, аналогичный горячему прессованию, но без помещения образца в пресс-форму.

3. Горячее изостатическое прессование – способ, при котором к образцу прикладывается всестороннее давление с помощью газа.

Горячее прессование является наиболее широко используемым способом приложения давления к спекающемуся образцу, в то время как ковка практически не используется при производстве керамик.

Ключевым преимуществом спекания под давлением является возможность существенного повышения скорости уплотнения относительно скорости укрупнения (см. Главу 8), что в большинстве случаев гарантирует достижение высокой плотности и малого размера зерна. Поскольку большинство физико-механических свойств повышается при высокой плотности и мелком размере зерен, то использование горячего прессования позволяет получать материалы с довольно высокими свойствами. Повышение скорости уплотнения также означает, что при горячем прессовании можно использовать меньшую температуру или меньшую длительность спекания по сравнению со свободным спеканием. Существенное снижение температуры спекания может быть полезно для систем, содержащих летучие компоненты или подверженных разложению при более высоких температурах. При проведении научных исследований метод спекания под давлением хорошо подходит для получения материалов-прототипов и оценки связи их свойств с микроструктурой. Величина приложенного давления является еще одним параметром процесса спекания, оказывающим влияние на определение доминирующего механизма спекания. Следует напомнить, что экспериментальные данные по кинетике свободного спекания часто бывает трудно интерпретировать из-за одновременного действия нескольких механизмов спекания. Спекание под давлением существенно усиливает уплотняющие механизмы, так что влияние неуплотняющих механизмов становится намного слабее.

Недостатком метода спекания под давлением является его высокая стоимость, поэтому в массовом производстве этот метод используется только для изготовления специальной дорогостоящей керамики, в которой необходимо обеспечить высокую плотность. Метод спекания под давлением плохо поддается автоматизации, и в случаях горячего прессования и ковки обычно ограничивается изготовлением относительно простых форм. Сложные формы могут быть получены горячим изостатическим прессованием, но при этом возможно коробление. Спекание под давлением также имеет ограничение по размеру спекаемых образцов. Крупные изделия (например, размером более 1 м) могут быть изготовлены промышленным способом, но необходимое для этого оборудование является узкоспециализированным и имеет очень высокую стоимость.

### **12.4.1. Горячее прессование**

#### *Оборудование и материалы для пресс-форм*

На рисунке 12.39 приведена принципиальная схема лабораторного горячего пресса [62]. Образец, находящийся в матрице в виде порошка или предварительно спрессованной заготовки, нагревается с одновременным приложением давления. Рабочие температуры при горячем прессовании зависят от характеристик печи и могут превышать 2000 °С, а типичные рабочие давления лежат в диапазоне от 10 до 75 МПа. В таблице 12.2 приведена информация о материалах, используемых в качестве пресс-форм при горячем прессовании [63]. Графит является наиболее распространенным материалом для пресс-форм, поскольку он относительно дешев, легко поддается механической обработке и обладает хорошим сопротивлением ползучести при высоких температурах. При давлениях ниже 40 МПа можно использовать обычный графит, а для более высоких давлений следует использовать специальный графит или более дорогие пресс-формы из тугоплавких

металлов и керамик. Окисление графита при температурах ниже 1200 °С идет довольно медленно, поэтому его можно подвергать воздействию окислительной атмосферы в течение короткого периода времени. При температурах выше 1200 °С следует использовать инертную или восстановительную атмосферу. Распространенной проблемой является реакционная способность графита по отношению к спекаемой керамике, что приводит к ухудшению контактных поверхностей матрицы (образованию царапин, сколов) или к прилипанию спекаемого образца к стенке матрицы. Эта проблема может быть решена путем покрытия контактных поверхностей пресс-формы нитридом бора, если температура спекания лежит ниже 1350 °С. Выше этой температуры нитрид бора может реагировать с графитом. Для продления срока службы пресс-форм также можно использовать графитовую фольгу.

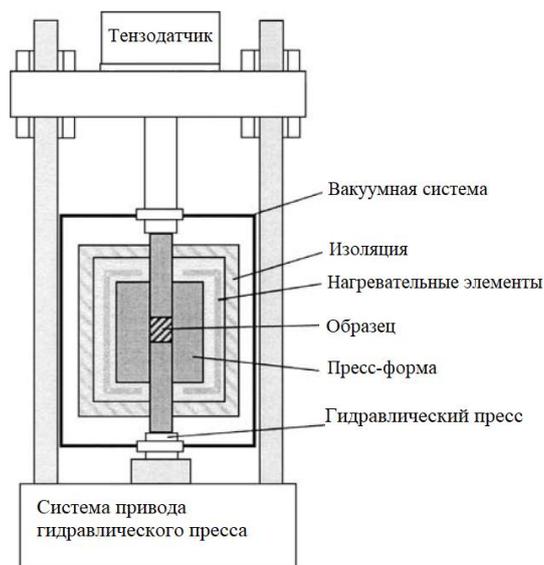


Рисунок 12.39. Схематическое изображение установки для горячего прессования

Таблица 12.2

**Материалы пресс-форм для горячего прессования [63]**

Материал	Максимальная температура (°С)	Максимальное давление (МПа)	Комментарии
Жаропрочные сплавы	1100	Высокое	Проблемы ползучести и эрозии
Mo (или сплавы Mo)	1100	20	Окисляется без защитного покрытия
W	1500	25	Окисляется без защитного покрытия
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1400	200	Высокая стоимость, хрупкость
BeO	1000	100	Высокая стоимость, хрупкость
SiC	1500	275	Высокая стоимость, хрупкость
TaC	1700	55	Высокая стоимость, хрупкость
WC, TiC	1400	70	Высокая стоимость, хрупкость

Материал	Максимальная температура (°C)	Максимальное давление (МПа)	Комментарии
TiB <sub>2</sub>	1200	100	Высокая стоимость, хрупкость
Графит (стандартный)	2500	40	Сильное окисление выше 1200°C
Графит (специальный)	2500	100	Сильное окисление выше 1200°C

Стандартный лабораторный метод горячего прессования позволяет получать изделия простых форм, например в виде дисков. Вариант, допускающий некоторую гибкость формы спекаемого образца, был разработан Ланге и Тервиллигером [64]. В этом варианте спекаемую порошковую заготовку помещают в центр засыпки из крупнозернистого порошка в пресс-форме для горячего прессования. Таким образом создается подобие изостатического прессования. Также были разработаны более сложные системы горячего прессования, такие как установки револьверного типа для одновременного спекания нескольких таблеток топлива для ядерных реакторов [65].

#### Параметры процесса

Простейшая процедура, часто используемая в лабораторных исследованиях, требующих построения кинетической кривой уплотнения, заключается в приложении необходимого давления к пресс-форме, содержащей порошок, и сброс давления перед началом нагрева. Пресс-форма нагревается довольно быстро, и при достижении температуры спекания к порошку снова прикладывается давление. После завершения уплотнения давление снимается, и пресс-форма охлаждается до комнатной температуры. Чаще всего к системе прикладывается умеренное давление (10–20 МПа) с самого начала процесса спекания, а по достижении заданной температуры спекания давление повышается до требуемого значения (40–50 МПа). Скорость уплотнения вычисляется по перемещению плунжера пресса. Как правило, температура спекания выбирается из условия достижения максимальной плотности за время, не превышающее ~ 0,5–2 часов. Некоторые рекомендации по выбору температуры горячего прессования можно получить из карт спекания под давлением [66], но метод проб и ошибок остается более надежным. Приложенное давление часто поддерживается и на стадии охлаждения. Схематическое изображение профиля изменения давления и температуры при горячем прессовании приведено на рисунке 12.40.

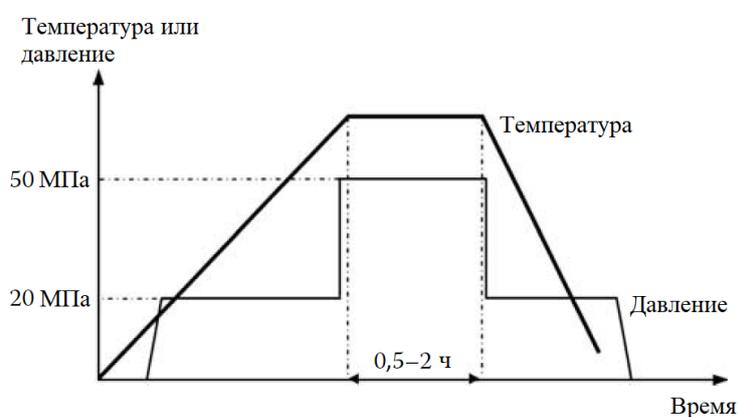


Рисунок 12.40. Схематическое изображение профиля изменения давления и температуры при горячем прессовании в пресс-форме из специального графита

Из-за существенной деформации в направлении приложения давления при горячем прессовании в микроструктуре спекаемого материала может развиваться текстура. Для порошков, содержащих удлиненные частицы, их разворот под действием приложенного напряжения является важным механизмом развития текстуры [67]. Текстура также может развиваться и при спекании порошков, состоящих из равноосных частиц. Поскольку пресс-форма ограничена боковыми стенками, то уплотнение порошка при горячем прессовании происходит только в направлении приложенного давления. Как показано на рисунке 12.41, типичный элемент порошковой структуры (например, состоящий из трех зерен) будет подвержен тому же относительному изменению формы, что и образец в целом. Таким образом, зерна принимают вытянутую форму в направлении, перпендикулярном направлению приложенного давления.

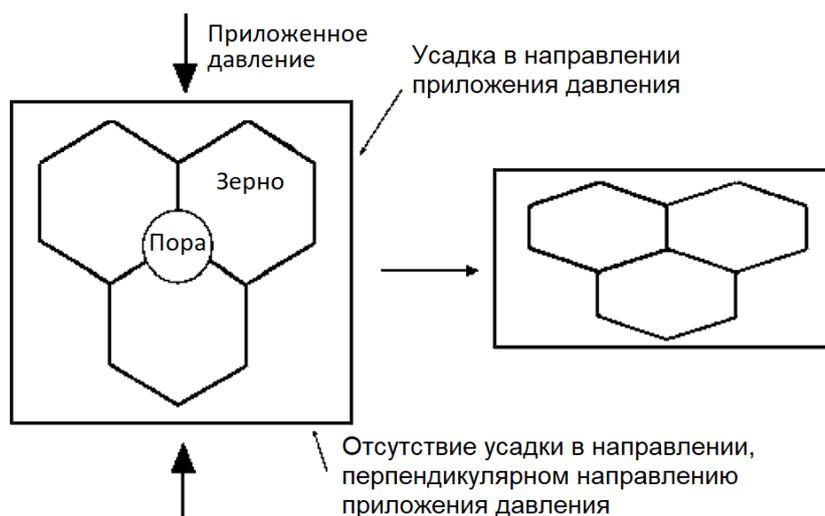


Рисунок 12.41. Схематическое изображение развития текстуры при горячем прессовании

Горячее прессование менее эффективно при спекании мелких порошков, особенно если они предварительно спрессованы в плотную заготовку, поскольку напряжение спекания для таких порошков может оказаться выше, чем давление, которое может выдержать пресс-форма. Однако преимущества горячего прессования могут быть достигнуты в том случае, когда приложенное давление усиливает процесс перегруппировки частиц или способствует схлопыванию крупных пор. Нерастворимые газы, захваченные остаточными порами на этапе спекания, могут привести к набуханию керамик при их эксплуатации в условиях повышенных температур, но эту проблему можно решить путем горячего прессования в вакууме. Если керамика загрязнена углеродом в результате горячего прессования в графитовых пресс-формах, то при ее эксплуатации в условиях повышенных температур и в окислительной атмосфере также может наблюдаться набухание. Для некоторых порошковых материалов с сильной ковалентной связью, в которых диффузия в твердом теле происходит медленно, достижение теоретической плотности путем горячего прессования затруднено. Так же как и в случае свободного спекания, при горячем прессовании могут использоваться добавки, способствующие процессу уплотнения.

#### *Анализ кинетики уплотнения при горячем прессовании*

Кинетика уплотнения при горячем прессовании может быть определена на основе зависимости высоты спекаемой заготовки от времени спекания при заданных значениях величины приложенного давления, температуры изотермической выдержки и размера частиц исходного порошка. Изменение высоты спекаемой заготовки обычно

контролируется измерением перемещения плунжера пресса при помощи индикатора часового типа (микрометра) или линейного дифференциального трансформатора. Для цилиндрической матрицы пресс-формы с постоянной площадью поперечного сечения, равной  $A_0$  и в предположении, что масса порошка  $m_0$  является постоянной на протяжении всего процесса горячего прессования, плотность спекаемой заготовки в момент времени  $t$  будет определяться выражением  $d = m_0/A_0L$ , где  $L$  – высота образца. Если  $d_f$  и  $L_f$  – конечная плотность и высота цилиндрического образца, полученного горячим прессованием, то  $d_f = m_0/A_0L_f$ . Объединение этих двух выражений дает:  $\rho = \rho_f L_f/L$ , где  $\rho$  – относительная плотность в момент времени  $t$ , а  $\rho_f$  – конечная относительная плотность образца, полученного горячим прессованием. Поскольку  $L = L_f + \Delta L$ , где  $\Delta L$  – изменение длины образца, то зависимость относительной плотности от времени может быть определена на основе временной зависимости  $\Delta L$  и данных по измеренным значениям  $\rho_f$  и  $L_f$ . В лабораторных исследованиях временную зависимость  $\Delta L$  при горячем прессовании обычно получают при изотермической выдержке на фиксированной температуре и известных значениях приложенного давления. Наиболее удобным представлением кинетики спекания являются графики, показывающие (1) зависимость относительной плотности  $\rho$  от  $\log t$  и (2) зависимость скорости уплотнения, определяемой как  $1/\rho(d\rho/dt)$  от  $\rho$ , при фиксированной величине приложенного давления. Пример анализа кинетики уплотнения по этим графикам приведен в [68].

Как было показано в Главе 8, модели горячего прессования полагают, что скорость уплотнения может быть записана в общем виде как:

$$\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt} = \frac{AD\phi^{\frac{m+n}{2}}}{G^m kT} (p_a^n + \Sigma), \quad (12.44)$$

где  $A$  – константа,  $D$  – коэффициент диффузии иона, контролирующего скорость уплотнения,  $G$  – размер зерна,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\phi$  – коэффициент интенсификации напряжений, являющийся функцией плотности, а показатели степени  $m$  и  $n$  зависят от механизма уплотнения (таблица 8.7).

Согласно уравнению (12.44) график зависимости логарифма скорости уплотнения от логарифма величины приложенного давления дает показатель степени  $n$ , который может быть использован для определения механизма уплотнения. Для диапазона давлений, обычно используемого при горячем прессовании (20–50 МПа), данные для большинства керамических материалов дают  $n \approx 1$ , что указывает на то, что процесс уплотнения контролируется диффузией. Это неудивительно, учитывая существующие ограничения для движения дислокаций (вызванные сильной ионной или ковалентной связью большинства керамических материалов) и мелкий размер зерен (способствующий диффузионным механизмам). Для определения показателя степени  $m$  могут быть использованы данные о скорости уплотнения при фиксированной плотности и приложенном давлении для порошков с различным исходным размером частиц. Это дает дополнительную информацию о механизме уплотнения. Из-за большого показателя степени ( $m = 3$ ) и, как правило, более низкой энергии активации зернограницной диффузии, мелкие порошки и низкие температуры горячего прессования благоприятствуют протеканию зернограницной, а не объемной ( $m = 2$ ) диффузии.

### *Реактивное горячее прессование*

*Реактивное горячее прессование* смеси порошков успешно используется для получения композитных материалов [69, 70]. При использовании этого метода уплотнение достигается гораздо быстрее, чем в методе *реакционного спекания*, описанном в Главе 11.

Это связано с повышенной движущей силой уплотнения, а также со способностью приложенного давления разрушать неблагоприятные особенности микроструктуры, возникающие в результате протекания химической реакции, такие как контакты между частицами, ограничивающие их спекание.

Родственным процессом является *гидротермальное горячее прессование*, при котором порошки уплотняются в гидротермальных условиях. Порошок смешивают с небольшим количеством воды и уплотняют в автоклаве при температуре выше точки кипения воды (обычно от 100 до 350 °С). Конструкция автоклава должна позволять жидкости покидать спекаемый образец [71], а любая остаточная вода, присутствующая в образце после гидротермального горячего прессования, удаляется сушкой. Таким способом были получены керамики из гидроксипатита [72] и аморфного диоксида титана [73].

## 12.4.2. Ковка

Ковка, также называемая *горячей штамповкой*, аналогична горячему прессованию, но без использования пресс-форм (рисунок 12.42). Порошковую заготовку или частично спекленную заготовку нагревают при приложении одноосного напряжения [74, 75]. Приложенное одноосное напряжение  $p_z$  приводит к появлению компоненты гидростатического напряжения  $p_z/3$ , обеспечивающей дополнительную движущую силу спекания, поэтому уравнение (12.44) также можно использовать для прогнозирования степени уплотнения, если  $p_a$  заменить на  $p_z/3$ . Также существует и сдвиговая составляющая приложенного одноосного напряжения, действие которой приводит к возникновению ползучести в спекаемом образце. Высокие значения деформации сдвига при ковке могут приводить к снижению размеров дефектов структуры за счет перегруппировки частиц порошка на начальной и промежуточной стадиях спекания, тем самым приводя к получению более однородной микроструктуры [76-78].

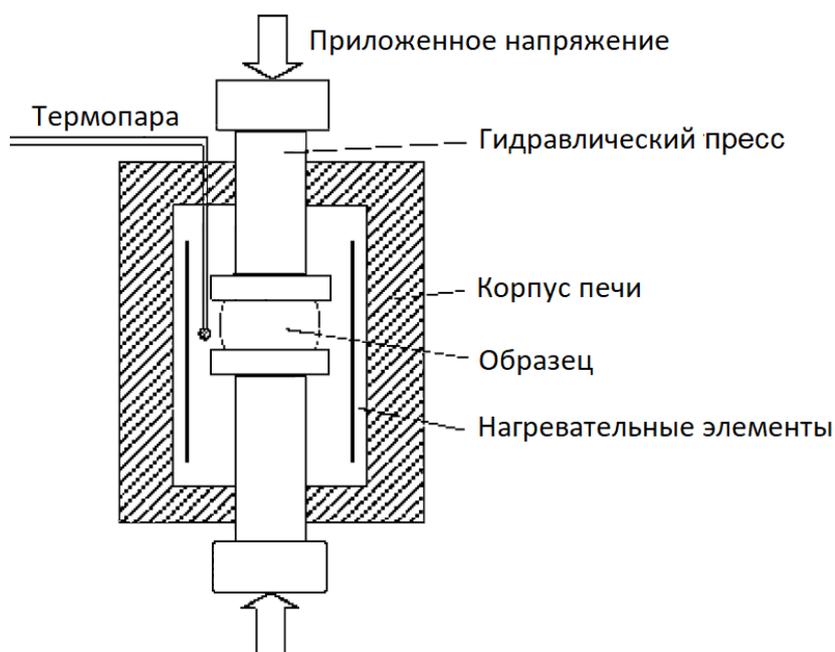


Рисунок 12.42. Схематическое изображение процесса ковки

При ковке деформации в направлении приложенного напряжения значительно больше, чем при горячем прессовании, и эти большие деформации эффективно используются для создания текстуры (выравнивания зерен) в некоторых

сегнетоэлектрических керамиках с целью получения анизотропных диэлектрических свойств [79, 80]. Для формирования текстуры в заготовках из тонкодисперсных порошков возможно использование режимов сверхпластической деформации [81]. Скорость деформации при ковке должна быть ограничена, с целью недопущения разрушения образца.

### 12.4.3. Горячее изостатическое прессование

#### Оборудование

При горячем изостатическом прессовании (ГИП), предварительно уплотненный порошок плотно упаковывают в стеклянный или металлический контейнер (иногда называемый банкой), который запаивают под вакуумом и помещают в сосуд высокого давления (рисунок 12.43). В качестве альтернативного подхода спекаемый порошок предварительно уплотняют до закрытой пористости путем свободного спекания, при этом использование контейнера на стадии ГИП не требуется. Газ подается в рабочую камеру при помощи компрессора, создающего заданное начальное давление (несколько сотен атмосфер), после чего образец нагревается до температуры спекания. При нагреве давление газа увеличивается до требуемого значения, контейнер обжимает образец, тем самым передавая ему изостатическое давление.

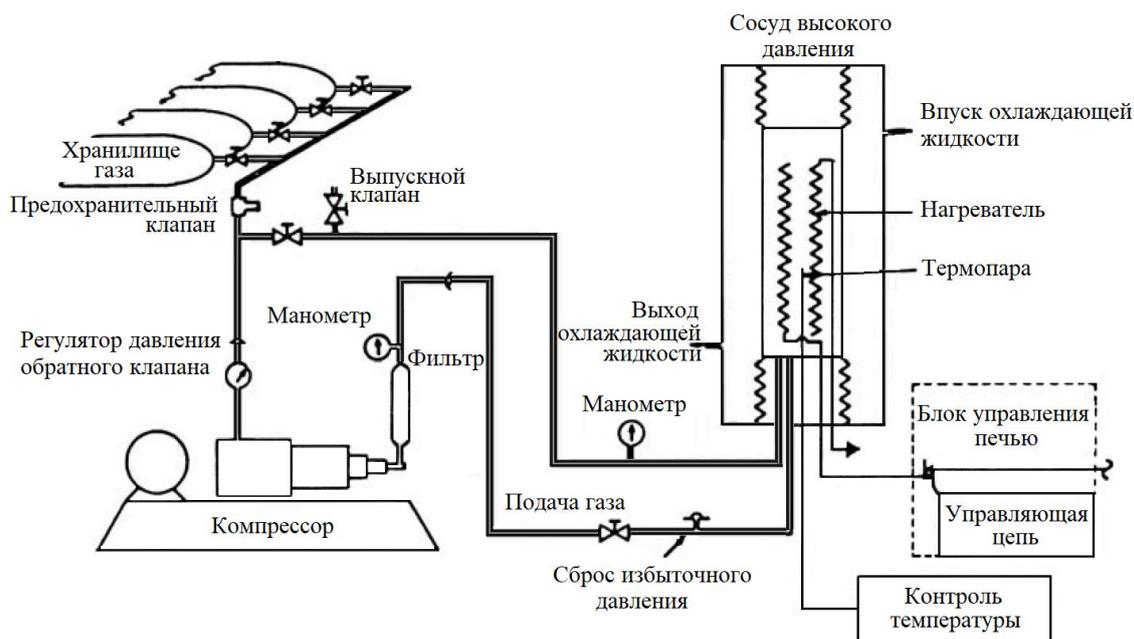


Рисунок 12.43. Упрощенное схематическое изображение системы горячего изостатического прессования [82]

Принципиальная схема сосуда высокого давления, содержащего образец, приведена на рисунке 12.44. Сосуд высокого давления обычно имеет конструкцию с холодными (охлаждаемыми) стенками, охлаждение обеспечивается проточной водой, печь теплоизолирована от стенок сосуда. Подача электропитания и ввод контрольно-измерительных приборов осуществляется через торцевые заглушки. Обычно используются электрические печи сопротивления (например, с графитовыми или молибденовыми нагревателями) и инертные газы (Ar или He). В зависимости от печи, системы ГИП, предназначенные для использования с инертными газами, могут работать

при температурах до 2000 °С и давлениях до 200 МПа. Также существуют системы ГИП, предназначенные для работы с химически активными газами (например, O<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>), но их возможности по максимальной температуре и давлению существенно ограничены. Качество керамик, получаемых методом ГИП, вероятно, является самым высоким по сравнению с качеством керамик, получаемых с помощью любого другого метода спекания под давлением, поскольку пресс-формы не могут обеспечить высоких давлений, используемых при ГИП.

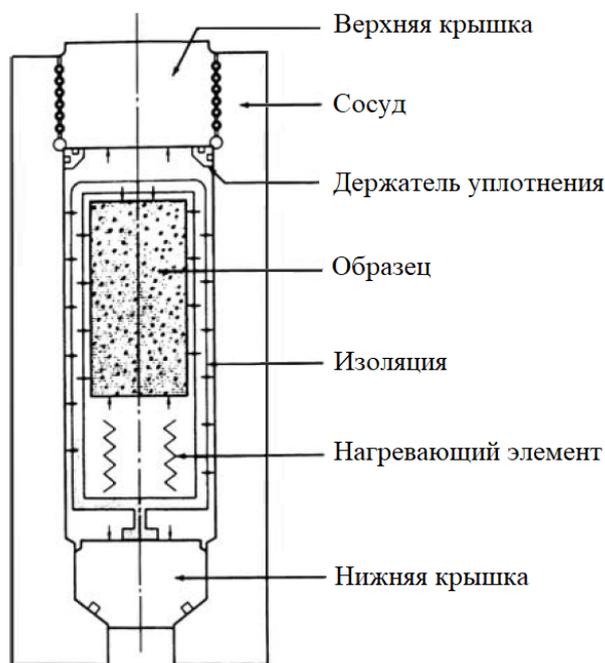


Рисунок 12.44. Принципиальная схема сосуда высокого давления с образцом для горячего изостатического прессования

### *Варианты горячего изостатического прессования*

Уплотнение металлических порошков с помощью ГИП иногда проводят в деформируемых металлических контейнерах, но этот подход не применим к большинству керамических порошковых материалов. Из-за мелкого размера частиц порошка и низкой насыпной плотности, в процессе ГИП происходит существенная деформация и коробление спекаемого материала. При работе с керамическими порошками сначала проводят формование заготовки, и при необходимости, предварительное спекание для придания прочности, достаточной для ее перемещения в рабочую камеру ГИП. Как было показано ранее, порошковая заготовка может быть помещена в стеклянный или металлический (например, Mo или Ta) контейнер, или спекена до закрытой пористости перед ГИП. Заготовки с открытой пористостью не могут быть уплотнены без использования контейнера, поскольку рабочий газ, находящийся в порах, будет оказывать сопротивление напряжению спекания. После завершения процесса ГИП контейнер удаляется механическим или химическим способом (растворением). Метод, при котором порошковая заготовка сначала спекается до закрытой пористости, а затем подвергается ГИП, иногда называют методом *спекание/ГИП*. Основная цель метода спекание/ГИП заключается в удалении остаточной пористости без существенного укрупнения структуры, что трудно достижимо при свободном спекании.

Выбор в пользу использования контейнера или использования метода спекание/ГИП обычно определяется требованием к качеству изготавливаемого изделия и его стоимостью. Если на этапе спекания в методе спекание/ГИП происходит существенное укрупнение, то микроструктура такого образца после этапа ГИП может оказаться крупнее

чем у образца, полученного с использованием контейнера. Однако при использовании метода спекание/ГИП из-за небольшой усадки на стадии ГИП к линейным размерам изготавливаемого изделия предъявляются строгие требования. Протекание химической реакции между спекаемой керамикой и стенкой контейнера также может приводить к деградации поверхностного слоя керамик, что требует дополнительной механической обработки. Метод спекание/ГИП исключает затраты на контейнер, но общее время, затрачиваемое на спекание и ГИП, превышает время, необходимое для ГИП в контейнере.

Поскольку порошковой заготовке можно придать необходимую геометрию на этапе формования или путем механической обработки, то с помощью ГИП могут быть получены плотные изделия сложной формы (рисунок 12.45), а это является одним из наиболее важных преимуществ ГИП перед горячим прессованием. Однако неоднородное уплотнение при ГИП может приводить к короблению. Неоднородное уплотнение может быть вызвано неправильной подготовкой порошковой заготовки или некорректным режимом ГИП, например, из-за неоднородности распределения температуры и давления по размеру образца. Градиент температуры является наиболее распространенным источником проблем, особенно при изготовлении изделий большого размера. Как и при свободном спекании, при повышении температуры заготовки тепло распространяется в направлении от ее поверхности к внутренней части. Если теплопроводность заготовки мала (что справедливо для большинства керамических порошков), то возникает температурный градиент. В большинстве ГИП процессов образец находится под давлением во время нагрева, что приводит к тому, что более горячий поверхностный слой уплотняется быстрее, чем внутренняя часть образца. Это приводит к формированию на поверхности образца плотной корки. Теплопроводность плотной корки превышает теплопроводность внутренней части образца, следовательно, ее формирование еще больше увеличивает разницу температур между поверхностью и внутренней частью образца. При определенных обстоятельствах фронт уплотнения может распространиться вглубь образца, что приводит к существенным искажениям формы исходного изделия.

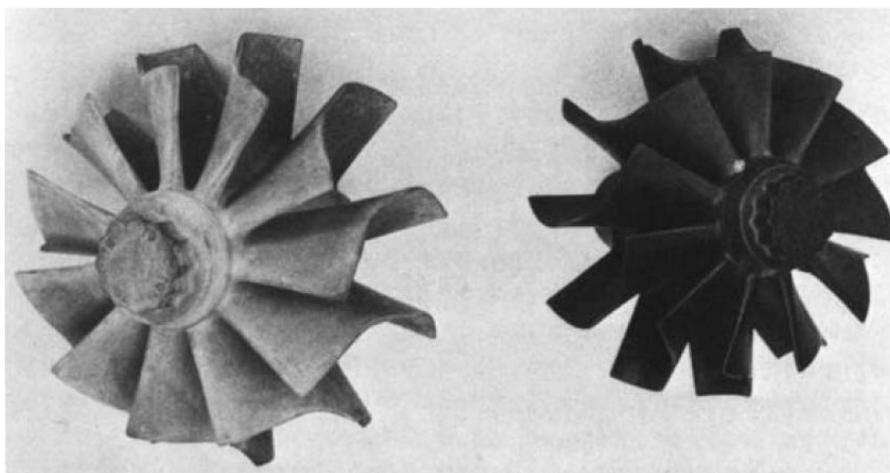


Рисунок 12.45. Рабочее колесо турбонагнетателя, сформованное литьем под давлением (слева) и уплотненное до теоретической плотности горячим изостатическим прессованием (справа) [83]

Анализ одномерной модели, описывающей взаимосвязь теплового потока и уплотнения порошковой заготовки, показывает, что склонность к искажению формы (короблению) можно охарактеризовать безразмерным коэффициентом, равным отношению скорости уплотнения к скорости теплопередачи [84]. Когда это отношение  $< 1$ , уплотнение практически однородно, но когда оно  $> 1$ , существует склонность к формированию фронта уплотнения и его распространению в направлении от поверхности к центру образца. Попытка переложить эту идею с одномерного случая на трехмерный

наталкивается на ряд сложностей. Как показано на рисунке 12.46 для образца цилиндрической формы, при равномерном уплотнении цилиндр усаживается равномерно, но при неравномерном уплотнении вокруг цилиндра образуется плотная оболочка. Давление может передаваться на внутреннюю часть только в том случае, если цилиндрическая оболочка перемещается внутрь, а этот процесс может быть медленным. Большая часть давления воздействует только на оболочку, в результате чего уплотнение внутренней части практически прекращается.

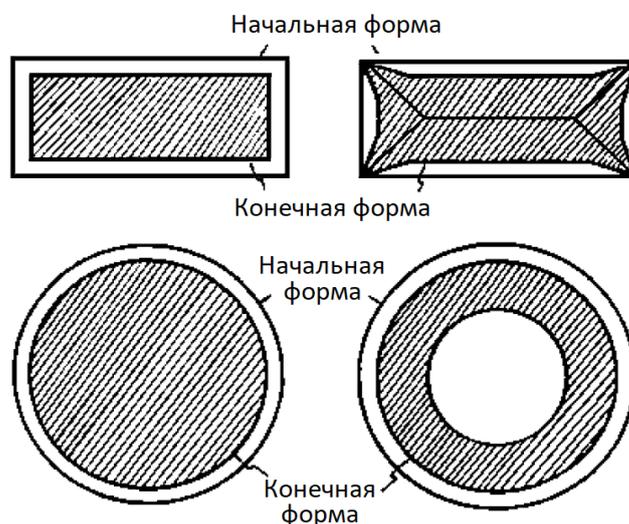


Рисунок 12.46. Последствия неоднородного уплотнения при горячем изостатическом прессовании цилиндрической порошковой заготовки, находящейся в контейнере: (сверху) изменение формы и (снизу) градиент плотности с остаточной пористостью и внутренними напряжениями [84]

Искажение формы вследствие наличия градиента температуры может быть минимизировано, если дать возможность образцу равномерно прогреться до начала приложения максимального давления. Однако это может быть трудно осуществимо при использовании оборудования ГИП простой конструкции или может приводить к значительному падению температуры образца при быстрой подаче в рабочую камеру большого объема газа. Искажение формы также может быть минимизировано за счет использования метода спекание/ГИП.

#### *Кинетика и механизмы горячего изостатического прессования*

Получить кинетическую кривую уплотнения при ГИП непросто. Для большинства керамических материалов имеются данные только о значении конечной плотности после заданного времени изотермической выдержки при заданном давлении. Как и в случае горячего прессования, неуплотняющие механизмы спекания не усиливаются под действием приложенного давления, и ими можно пренебречь. Перегруппировкой частиц, способствующей уплотнению на начальной стадии спекания, обычно также пренебрегают в силу временного характера процесса и сложности его анализа. Гораздо более высокие значения приложенного давления приводят к тому, что пластическая деформация при ГИП металлов играет более важную роль, чем при их горячем прессовании. На ранних стадиях ГИП мгновенная пластическая деформация частиц металлического порошка в точках их контакта друг с другом будет более значительной. Пластическая деформация путем скольжения дислокаций для большинства керамических порошков маловероятна, следовательно, для поликристаллических керамик необходимо учитывать такие

возможные механизмы спекания, как объемная диффузия, зернограничная диффузия и пластическая деформация за счет переползания дислокаций (ползучесть).

Для различных механизмов уплотнения, реализуемых при ГИП, разработаны соответствующие уравнения [85]. При использовании доступных данных о параметрах материалов, эти уравнения были применены для прогнозирования относительного вклада каждого механизма уплотнения. Использовалась процедура, аналогичная описанной в Главе 8 процедуре построения диаграмм спекания. Полученный результат представлен в виде диаграммы ГИП, показывающей область доминирования каждого из механизмов уплотнения. На рисунке 12.47 приведена карта ГИП для порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 2,5 мкм. Как и следовало ожидать для этого материала, уплотнение происходит преимущественно за счет диффузии.

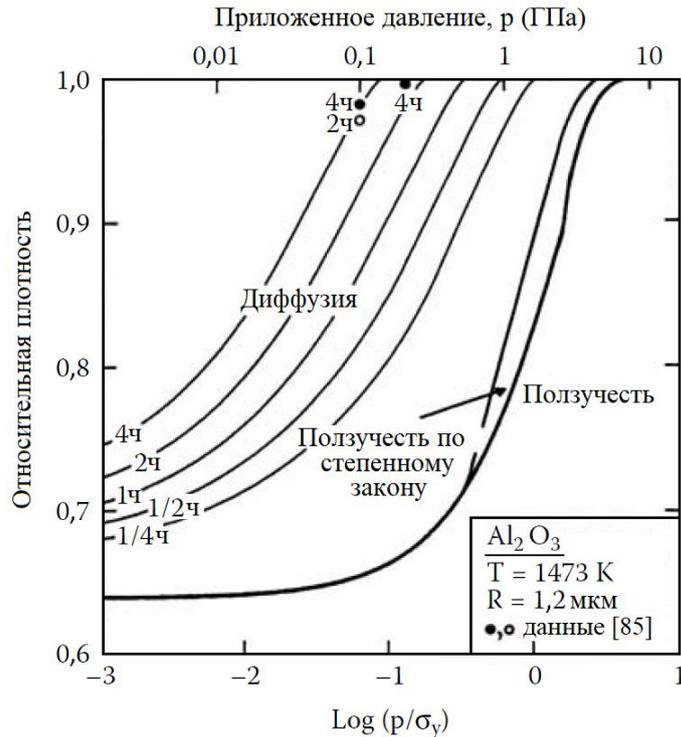


Рисунок 12.47. Карта горячего изостатического прессования (ГИП) для порошка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 2,5 мкм при 1473К [85]

## 12.5. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе были рассмотрены основные методы уплотнения заготовок из керамических порошков – методы свободного спекания, при котором спекание проводится без приложения внешнего давления, и методы спекания под давлением, при котором к спекаемому образцу прикладывается внешнее давление. Нагрев образца во время спекания обычно осуществляется с помощью электрических печей сопротивления, в которых тепло передается от нагревательных элементов к образцу. В последние годы определенный интерес проявлен к микроволновому спеканию, при котором образец нагревается за счет поглощения микроволнового излучения. Управление микроволновым спеканием гораздо сложнее, чем управление свободным спеканием, но эксперименты показали существенное ускорение спекания при использовании микроволнового нагрева. По сравнению со спеканием под давлением свободное спекание является более выгодным с экономической точки зрения. Однако, когда получить высокую плотность методом свободного спекания не представляется возможным, используют спекание под давлением.

Качество керамического изделия, полученного спеканием под давлением, часто превосходит качество изделия, полученного свободным спеканием. Даже при правильной подготовке порошка и правильном формовании заготовки качество изготовленной керамики будет зависеть от возможности контролировать микроструктуру путем управления параметрами процесса спекания. При свободном спекании основными контролируемыми параметрами процесса являются режим нагрева (температурно-временная зависимость) и газовая среда. За счет правильного управления двумя этими параметрами можно существенно повысить уплотнение. Приложенное давление дает дополнительную переменную, полезную не только для ускорения уплотнения, но и для изучения механизмов спекания.

## ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 12

12.1 Выведите следующие соотношения для случая изотропного спекания порошковой заготовки:

а.  $\rho = \rho_0 / (1 - \Delta L/L_0)^3$

б.  $\Delta\rho/\rho = \Delta V/V_0$

где  $\rho$  – относительная плотность,  $L$  – длина, а  $V$  – объем заготовки в произвольный момент времени;  $\rho_0$ ,  $L_0$ ,  $V_0$  – начальные значения,  $\Delta\rho$ ,  $\Delta L$  и  $\Delta V$  – изменение значений.

12.2. Рассмотрим спекание керамической порошковой заготовки в условиях постоянной скорости нагрева. Как повлияет на характеристики спекания увеличение скорости нагрева от 1 °С/мин до 20 °С/мин, если:

а. Укрупнение незначительно.

б. Укрупнение значительно.

12.3 Постройте график зависимости предельной пористости порошковой прессы от размера зерна (в диапазоне от 0,1 до 100 мкм) при спекании в нерастворимом газе при атмосферном давлении, если размер пор составляет одну треть от размера зерна, а удельная поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар составляет 1 Дж/м<sup>2</sup>.

12.4 При спекании в атмосфере кислорода при 1700 °С в течение нескольких часов заготовка из порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, легированного MgO (исходный размер частиц 0,2 мкм), достигает теоретической плотности при величине среднего размера зерна, равном 10 мкм. Однако при спекании в аналогичных условиях на воздухе (давление 1 атмосфера) заготовка достигает предельной плотности, равной 95% от теоретической. В конце промежуточной стадии спекания, когда поры становятся изолированными, средний размер зерна и средний размер пор составляют 2 мкм и 0,5 мкм, соответственно. Оцените средний размер зерна и средний размер пор для образца, спеченного на воздухе и достигшего предельной плотности.

Дальнейшее спекание образца на воздухе приводит к росту зерен и коалесценции пор, при этом поры достигают среднего размера, равного 4 мкм. Измениться ли пористость? Объясните. Если пористость изменилась, оцените насколько.

12.5 Когда порошок CeO<sub>2</sub> (исходный размер частиц 20 нм) спекается на воздухе при постоянной скорости нагрева, равной 5 °С/мин, заготовка при 1300 °С достигает предельной плотности, равной 95% от теоретической, после чего при более высоких температурах плотность уменьшается. Обсудите факторы, которые могут препятствовать достижению теоретической плотности. Какие шаги можно предпринять, чтобы достичь для этой системы плотности, близкой к теоретическому значению?

12.6 При спекании порошка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  принятая студентом процедура требует, чтобы при температурах выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$  порошок всегда оставался в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и не распадался на Cr или  $\text{CrO}_2$ . Студент решил использовать смесь  $\text{H}_2$  и водяного пара для контроля атмосферы. Используя данные, приведенные на рисунке 12.25 (или иных), нарисуйте график предельного отношения  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  в газовой среде в зависимости от температуры.

12.7 Определите глубину скин-слоя в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при микроволновом спекании при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ , если генератор микроволнового излучения работает на частоте (а)  $2,5\text{ ГГц}$  и (б)  $85\text{ ГГц}$  (значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  можно принять равными 10 и 0,00, соответственно).

Качественно опишите характер распределения температуры в керамическом образце с линейным размером 30 см при микроволновом спекании на частотах  $2,5\text{ ГГц}$  и  $85\text{ ГГц}$ . Как добиться повышения однородности распределения температуры?

12.8 Необходимо спечь мелкозернистый порошок  $\text{BaTiO}_3$  (средний размер частиц  $0,1\text{ мкм}$ ; химическая чистота  $> 99,9\%$ ) до плотности более 98% от теоретического значения и средним размером зерна не превышающим  $1\text{ мкм}$ . Обсудите, каким образом следует выполнить это задание.

12.9 Оцените во сколько раз увеличивается движущая сила уплотнения при горячем прессовании с приложенным давлением  $40\text{ МПа}$  по сравнению со свободным спеканием, когда размер частиц порошка составляет (а)  $20\text{ мкм}$  и (б)  $20\text{ нм}$ . Предположим, что размер пор равен  $1/3$  от размера частиц, а удельная поверхностная энергия границы раздела твердое тело-пар составляет  $1\text{ Дж/м}^2$ .

## ЛИТЕРАТУРА К ГЛАВЕ 12

1. Ling, H. C.; Yan, M. F. *J. Mater. Sci.* 1983, Vol. 18, 2688.
2. Woolfrey, J. L.; Bannister, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1972, Vol. 55, 390.
3. Bannister, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1968, Vol. 51, 548.
4. Cutler, I. B. *J. Am. Ceram. Soc.* 1969, Vol. 52, 14.
5. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Roth, E. P. *J. Non-Cryst. Solids.* 1985, Vol. 72, 345.
6. Brinker, C. J.; Scherer, G. W. *Sol-Gel Science*; Academic: New York, 1990, Chap. 11.
7. Young, W. S.; Cutler, I. B. *J. Am. Ceram. Soc.* 1970, Vol. 53, 659.
8. Lange, F. F. *Ceramic Trans.* 1989, Vol. 1, 1069.
9. Chu, M. Y.; Rahaman, M. N.; De Jonghe, L. C.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 1217.
10. Su, H.; Johnson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 3211.
11. Duncan, J. H.; Bugden, W. G. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 31, 221.
12. Lin, F. J. T.; De Jonghe, L. C.; Rahaman, M. N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80, 2269.
13. Chu, M.-Y.; De Jonghe, L. C.; Lin, M. F. K.; Lin, F. J. T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 2902.
14. Brook, R. J. *Proc. Br. Ceram. Soc.* 1982, Vol. 32, 7.
15. Harmer, M. P.; Brook, R. J. *J. Br. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 80, 147.
16. Mostaghaci, H.; Brook, R. J. *Trans. Br. Ceram. Soc.* 1983, Vol. 82, 167.
17. Huckabee, M. L.; Hare, T. M.; Palmour, H., III. In *Processing of Crystalline Ceramics*; Palmour, H., Davis, R. F., Hare, T. M. eds.; Plenum Press: New York, 1978, pp. 205–215.
18. Huckabee, M. L.; Paisley, M. J.; Russell, R. L.; Palmour, H., III. *J. Am. Ceram. Soc.* 1994, Vol. 73, 82.
19. Agarwal, G.; Speyer, R. F. *J. Mater. Res.* 1996, Vol. 11, 671.
20. Ragula, A. V. *Nanostructured Materials.* 1998, Vol. 10, 349.
21. Coble, R. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1962, Vol. 45, 123.

22. Bennison, S. J.; Harmer, M. P. J. *Am. Ceram. Soc.* 1985, Vol. 68, 591.
23. Readey, D. W. *Ceramic Trans.* 1990, Vol. 7, 86.
24. Quadir, T.; Readey, D. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 72, 297.
25. Lee, J.; Readey, D. W. *Mater. Sci. Res.* 1984, Vol. 18, 145.
26. Readey, M. J.; Readey, D. W. J. *Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, C358.
27. Thompson, A. M.; Harmer, M. P. J. *Am. Ceram. Soc.* 1993, Vol. 76, 2248.
28. Wong, B.; Pask, J. A. J. *Am. Ceram. Soc.* 1979, Vol. 62, 141.
29. Anderson, P. J.; Morgan, P. L. *Trans. Faraday Soc.* 1964, Vol. 60, 930.
30. Northrop, D. A. J. *Am. Ceram. Soc.* 1967, Vol. 50, 441; 1968, Vol. 51, 357.
31. Snow, G. S. J. *Am. Ceram. Soc.* 1973, Vol. 56, 479.
32. Mitomo, M. J. *Mater. Sci.* 1976, Vol. 11, 1103.
33. Ownby, P. D.; Jungquist, G. E. J. *Am. Ceram. Soc.* 1972, Vol. 55, 433.
34. Ownby, P. D. *Mater. Sci. Res.* 1973, Vol. 6, 431.
35. Anderson, H. U. J. *Am. Ceram. Soc.* 1974, Vol. 57, 34.
36. Anderson, H. U. *Mater. Sci. Res.* 1978, Vol. 11, 469.
37. Callister, W. D.; Johnson, M. L.; Cutler, I. B.; Ure, R. W., Jr. *J. Am. Ceram. Soc.* 1979, Vol. 62, 208.
38. Reynolds, T., III. In *Treatise on Materials Science and Technology*; Vol. 9, Wang, F. F. Y. ed.; Academic Press: New York, 1976, pp. 199–215.
39. Reijnen, P. In *Reactivity of Solids*; Mitchell, J. W., DeVries, R. C., Roberts, R.W., Cannon, P. eds.; Wiley: New York, 1969, pp. 99–114.
40. Yan, M. F. J. *Am. Ceram. Soc.* 1980, Vol. 63, 443.
41. Gaskell, D. R. *Introduction to Metallurgical Thermodynamics*; 2nd ed.; McGraw-Hill: New York, 1981.
42. Sutton, W. H. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1989, Vol. 68, 376.
43. *MRS Bulletin.* November 1993, Vol. 18.
44. *Materials Research Society Symposium Proceedings. Microwave Processing of Materials I–V*; Materials Research Society: Pittsburg, PA.
45. *Ceramic Transactions. Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing I–IV*; American Ceramic Society: Westerville, OH.
46. Fang, Y.; Agrawal, D. K.; Roy, D.; Roy, R. J. *Mater. Res.* 1994, Vol. 9, 180.
47. Tian, Y. L.; Johnson, D. L. *Ceramic Trans.* 1987, Vol. 1, 925.
48. Birnboim, A.; et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 1998, Vol. 81, 1493.
49. Cheng, J.; Agrawal, D.; Roy, R.; Jayan, P. S. J. *Mater. Processing Technol.* 2000, Vol. 108, 26.
50. Birnboim, A.; Carmel, Y. J. *Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 3024.
51. Pert, E.; et al. *J. Am. Ceram. Soc.* 2001, Vol. 84, 1981.
52. Janney, M. A.; Kimrey, H. D. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1991, Vol. 189, 215.
53. Janney, M. A.; Kimrey, H. D.; Schmidt, M. A.; Kiggans, J. O. J. *Am. Ceram. Soc.* 1991, Vol. 74, 1675.
54. Johnson, D. L.; Rizzo, R. A. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1980, Vol. 59, 467.
55. Kim, J. S.; Johnson, D. L. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1983, Vol. 62, 620.
56. Kemer, E. L.; Johnson, D. L. *Am. Ceram. Soc. Bulletin.* 1985, Vol. 64, 1132.
57. Su, H.; Johnson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 3199.
58. Henrichsen, M.; Hwang, J.; Dravid, V. P.; Johnson, D. L. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83, 2861.
59. Gao, L.; Shen, Z.; Miyamoto, H.; Nygren, M. J. *Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 1061.
60. Takeuchi, T.; Tabuchi, M.; Kageyama, H. J. *Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 939.
61. Gutmanas, E.; Gotman, I. J. *Europ. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 19, 2381.
62. Vasilos, T.; Spriggs, R. M. *Prog. Ceram. Sci.* 1966, Vol. 4, 95.
63. Briggs, J. In *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*; Brook, R. J. ed.; Pergamon: Oxford, 1991, pp. 219–222.

64. Lange, F. F.; Terwilliger, G. R. *Am. Ceram. Soc. Bulletin*. 1973, Vol. 52, 573.
65. Rigby, F. *Proc. Brit. Ceram. Soc.* 1981, Vol. 31, 249.
66. Wilkinson, D. S.; Ashby, M. F. *Mater. Sci. Res.* 1975, Vol. 10, 473.
67. Kimura, T.; Yoshimoto, T.; Iida, N.; Fujita, Y.; Yamaguchi, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1989, Vol. 82, 85.
68. Vieira, J. M.; Brook, R. J. *J. Am. Ceram. Soc.* 1984, Vol. 67, 245.
69. Zhang, G.-J.; Deng, Z.-Y.; Kondo, N.; Yang, J.-F.; Ohji, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, Vol. 83, 2330.
70. Wen, G.; Li, S. B.; Zhang, B. S.; Guo, Z. X. *Scripta. Materialia*. 2000, Vol. 43, 853.
71. Yamasaki, N.; Yanagisawa, K.; Nishioka, M.; Kanahara, S. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986, Vol. 5, 355.
72. Hosoi, K.; Hashida, T.; Takahashi, H.; Yamasaki, N.; Korenaga, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, Vol. 79, 2271.
73. Yanagisawa, K.; Ioku, K.; Yamasaki, N. *J. Am. Ceram. Soc.* 1997, Vol. 80, 1303.
74. He, Y. J.; Winnubst, A. J. A.; Verweij, A.; Burggraaf, A. J. *J. Mater. Sci.* 1994, Vol. 29, 6505.
75. Winnubst, A. J. A.; Boutz, M. M. R. *Key Eng. Mater.* 1998, Vol. 153–154, 301.
76. Venkatachari, K.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1987, Vol. 70, 514.
77. Panda, P. C.; Wang, J.; Raj, R. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988, Vol. 71, C507.
78. Mayo, M. J.; Hague, D. C. *Mater. Sci. Forum.* 1994, Vol. 170–172, 141.
79. Takenaka, T.; Sakata, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1980, Vol. 19, 31.
80. Knickerbocker, J. U.; Payne, D. A. *Ferroelectrics*. 1981, Vol. 37, 733.
81. Kondo, N.; Suzuki, Y.; Ohji, T. *J. Am. Ceram. Soc.* 1999, Vol. 82, 1067.
82. Wills, R. R.; Brockway, M. C.; McCoy, L. G. *Mater. Sci. Res.* 1984, Vol. 17, 559.
83. Larker, H. T. *Mater. Sci. Res.* 1984, Vol. 17, 571.
84. Li, W.-B.; Ashby, M. F.; Easterling, K. E. *Acta Metall.* 1987, Vol. 35, 2831.
85. Arzt, E.; Ashby, M. F.; Easterling, K. E. *Metal. Trans.* 1983, Vol. 14A, 211.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Фундаментальные физические постоянные

Скорость света, $c$	$2,998 \times 10^8 \text{ м}\times\text{с}^{-1}$
Абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная), $\epsilon_0$	$8,854 \times 10^{-12} \text{ Ф}\times\text{м}^{-1}$
Магнитная постоянная (магнитная проницаемость вакуума), $\mu_0 = 1/(\epsilon_0 \times c^2)$	$1,257 \times 10^{-6} \text{ Гн}\times\text{м}^{-1}$
Элементарный заряд, $e$	$1,602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Постоянная Планка, $h$	$6,626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\times\text{с}$
Число Авогадро, $N_A$	$6,022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Атомная единица массы, а. е. м. = $10^3/N_A$	$1,661 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Масса электрона, $m_e$	$9,110 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Масса протона, $m_p$	$1,673 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Масса нейтрона, $m_n$	$1,675 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Постоянная Фарадея, $F = N_A \times e$	$9,649 \times 10^4 \text{ Кл}\times\text{моль}^{-1}$
Постоянная Ридберга, $R_\infty$	$1,097 \times 10^7 \text{ м}^{-1}$
Магнетон Бора, $\mu_B$	$9,274 \times 10^{-24} \text{ Дж}\times\text{Тл}^{-1}$
Газовая постоянная, $R$	$8,314 \text{ Дж}\times\text{К}^{-1}\times\text{моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана, $k = R/N_A$	$1,381 \times 10^{-23} \text{ Дж}\times\text{К}^{-1}$
Гравитационная постоянная, $G$	$6,67 \times 10^{-11} \text{ Н}\times\text{м}^2\times\text{кг}^{-2}$
Постоянная Стефана-Больцмана, $\sigma$	$5,670 \times 10^{-8} \text{ В}\times\text{м}^{-2}\times\text{К}^{-4}$
Стандартный объем идеального газа, $V_0$	$22414 \times 10^{-3} \text{ м}^3\times\text{моль}^{-1}$
Ускорение свободного падения, $g$ (на уровне моря и нулевой широте)	$9,780 \text{ м}\times\text{с}^{-2}$

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Единицы измерения СИ – названия и символы

Величина	Единица измерения	Символ	Связь с другими единицами
Базовые единицы измерения			
Длина	метр	М	
Масса	килограмм	кг	
Время	секунда	с	
Электрический ток	ампер	А	
Температура	кельвин	К	
Количество вещества	моль	Моль	
Сила света	кандела	Кд	
Дополнительные единицы измерения			
Плоский угол	радиан	рад	
Телесный угол	стерадиан	ср	
Производные от единиц измерения со специальными названиями			
Частота	герц	Гц	$\text{с}^{-1}$
Температура	градус Цельсия	$^{\circ}\text{C}$	$T(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,2$
Сила	Ньютон	Н	$\text{кг}\times\text{м}\times\text{с}^{-2}$
Давление и напряжение	Паскаль	Па	$\text{Н}\times\text{м}^{-2}$
Энергия	Джоуль	Дж	$\text{Н}\times\text{м}$
Сила	Ватт	Вт	$\text{Дж}\times\text{с}^{-1}$
Электрический заряд	Кулон	Кл	$\text{А}\times\text{с}$
Потенциал	Вольт	В	$\text{Дж}\times\text{Кл}^{-1}$
Сопротивление	Ом	Ом	$\text{В}\times\text{А}^{-1}$
емкость	Фарад	Ф	$\text{Кл}\times\text{В}^{-1}$
магнитный поток	Вебер	Вб	$\text{В}\times\text{с}$
Плотность магнитного потока	Тесла	Тл	$\text{Вб}\times\text{м}^{-2}$
Индуктивность	генри	Гн	$\text{В}\times\text{с}\times\text{А}^{-1}$
Световой поток	Люмен	Лм	$\text{Кд}\times\text{ср}$

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Соответствие единиц измерения

Длина	1 микрон (мкм) = $10^{-6}$ м
	1 ангстрем (Å) = $10^{-10}$ м
	1 дюйм (дюйм) = 25,4 мм
Масса	1 фунт (фунт) = 0,454 кг
Объём	1 литр (л) = $10^{-3}$ м <sup>3</sup>
Плотность	1 г×см <sup>-3</sup> = $10^3$ кг×м <sup>-3</sup>
Сила	1 дина = $10^{-5}$ Н
Угол	1 ° = 0,01745 рад
Давление и напряжение	1 фунт×дюйм <sup>-2</sup> (psi) = $6,89 \times 10^5$ Па
	1 Бар = $10^5$ Па
	1 атмосфера (атм) = $1,013 \times 10^5$ Па
	1 торр = 1 мм рт ст = 133,32 Па
Энергия	1 эрг = $10^{-7}$ Дж
	1 калория = 4,1868 Дж
	1 электронвольт (эВ) = $1,6022 \times 10^{-19}$ Дж
Вязкость	
Динамическая	1 пуаз = 0,1 Па×с
Кинематическая	1 стокс = $10^{-4}$ м <sup>2</sup> с <sup>-1</sup>

Степень	Приставка	Символ	Степень	Приставка	Символ
$10^{-3}$	милли	м	$10^3$	кило	к
$10^{-6}$	микро	мк	$10^6$	мега	М
$10^{-9}$	нано	н	$10^9$	гига	Г
$10^{-12}$	пико	п	$10^{12}$	тера	Т
$10^{-15}$	фемто	ф	$10^{15}$	пета	П
$10^{-18}$	атто	а	$10^{18}$	экса	Э

## ПРИЛОЖЕНИЕ Г

**Ионные радиусы в кристалле (единица измерения  $10^{-10}$  м (Å))**

Координационное число = 6											
Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	Au <sup>+</sup>	B <sup>3+</sup>	Ba <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	Bi <sup>3+</sup>	Bi <sup>5+</sup>	Br <sup>+</sup>	C <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1,15	0,54	0,46	1,37	0,27	1,35	0,45	1,03	0,76	1,96	0,16	1,00
Cd <sup>2+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Cl <sup>-</sup>	Co <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>4+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>3+</sup>
0,95	0,87	1,81	0,75	0,55	0,80	0,62	0,55	1,67	0,77	0,73	0,54
Dy <sup>3+</sup>	Er <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>	F <sup>-</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ho <sup>3+</sup>
0,91	0,89	0,95	1,33	0,78	0,65	0,62	0,94	0,53	0,71	1,02	0,90
Γ	In <sup>3+</sup>	K <sup>+</sup>	La <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Mo <sup>3+</sup>	Mo <sup>4+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	N <sup>5+</sup>
2,20	0,80	1,38	1,03	0,76	0,72	0,83	0,53	0,69	0,65	0,59	0,13
Na <sup>+</sup>	Nb <sup>5+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>	OH <sup>+</sup>	P <sup>5+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Ru <sup>4+</sup>
1,02	0,64	0,98	0,69	0,56	1,40	1,37	0,38	1,19	0,78	1,52	0,62
S <sup>2-</sup>	S <sup>6+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Sb <sup>5+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Se <sup>2-</sup>	Se <sup>6+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Sm <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ta <sup>5+</sup>
1,84	0,29	0,76	0,60	0,75	1,98	0,42	0,40	0,96	0,69	1,18	0,64
Te <sup>2-</sup>	Te <sup>6+</sup>	Th <sup>4+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Tl <sup>3+</sup>	U <sup>4+</sup>	U <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>	V <sup>2+</sup>
2,21	0,56	0,94	0,86	0,67	0,61	1,50	0,89	0,89	0,77	0,73	0,79
V <sup>5+</sup>	W <sup>4+</sup>	W <sup>6+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Zr <sup>4+</sup>					
0,54	0,66	0,60	0,90	0,87	0,74	0,72					

Координационное число = 4											
Ag <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup>	As <sup>5+</sup>	B <sup>3+</sup>	Be <sup>2+</sup>	C <sup>4+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>4+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup>
1,00	0,39	0,34	0,11	0,27	0,15	0,78	0,58	0,41	0,60	0,57	1,31
Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Li <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Na <sup>+</sup>	Nb <sup>5+</sup>
0,63	0,49	0,47	0,39	0,96	0,62	0,59	0,57	0,66	0,39	0,99	0,48
Ni <sup>2+</sup>	O <sup>2-</sup>	P <sup>5+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	S <sup>6+</sup>	Se <sup>6+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>	W <sup>6+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
0,55	1,38	0,17	0,98	0,12	0,28	0,26	0,55	0,42	0,36	0,42	0,60

Координационное число = 8											
Bi <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Dy <sup>3+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	Hf <sup>4+</sup>	Ho <sup>3+</sup>	In <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	O <sup>2-</sup>
1,17	0,97	1,12	1,42	1,03	1,05	0,83	1,02	0,92	1,18	1,11	1,42
Pb <sup>2+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Th <sup>4+</sup>	U <sup>4+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>					
1,29	1,61	1,26	1,05	1,00	1,02	0,84					

Координационное число = 12											
Ba <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>							
1,61	1,34	1,36	1,49	1,44							

Источник: Shannon, R. D. Acta Crystallographica, 1976, Vol. A32, 751.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Д

### Плотность и температура плавления некоторых материалов

Химическая формула	плотность (г/см <sup>3</sup> )	Температура плавления (°C)	Название
Al	2,70	660	Алюминий
AlN	3,255	2000 <sup>d</sup>	Нитрид алюминия
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,986	2053	Оксид алюминия, глинозём, корунд
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	3,44	–	Моногидрат оксида алюминия, бёмит
	3,40	–	Диаспор
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×3H <sub>2</sub> O	2,53	–	Тригидроксид алюминия, байерит
	2,42	–	Гиббсит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×SiO <sub>2</sub>	3,25	–	Силлимантит
	3,59	–	Кианит
	3,15	–	Андалузит
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×2SiO <sub>2</sub>	3,16	1850	Муллит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×2SiO <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	2,65	–	Каолинит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×2SiO <sub>2</sub> ×4H <sub>2</sub> O	2,62	–	Галлуазит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×4SiO <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	2,78	–	Пирофиллит
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×TiO <sub>2</sub>	3,70	1200 <sup>d</sup>	Титанат алюминия
B <sub>4</sub> C	2,50	2350	Карбид бора
BN	2,270	2500 <sup>s</sup>	Нитрид бора (гексагональный)
	3,470		Нитрид бора (кубический)
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55	450 <sup>d</sup>	Оксид бора
BaO	5,72	1972	Оксид бария (кубический)
BaO×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×2SiO <sub>2</sub>	3,25	–	Бариевый полевой шпат; цельсиан
BaTiO <sub>3</sub>	6,02	1625	Титанат бария
BeO	3,01	2577	Оксид бериллия; бромеллит
C	3,513	4400	Алмаз
	2,2	4480	Графит
CaCO <sub>3</sub>	2,71	900 <sup>d</sup>	Карбонат кальция; кальцит
	2,83	825 <sup>d</sup>	Арагонит
CaCO <sub>3</sub> ×MgCO <sub>3</sub>	2,86	750 <sup>d</sup>	Доломит
CaF <sub>2</sub>	3,18	1418	Фторид кальция; флюорит

Химическая формула	плотность (г/см <sup>3</sup> )	Температура плавления (°С)	Название
CaO	3,34	2898	Оксид кальция; известь
Ca(OH) <sub>2</sub>	2,2	580 <sup>d</sup>	Гидроксид кальция; гашеная известь
CaO×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,98	1605	Алюминат кальция
CaO×2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,91	1720	Диалюминат кальция
CaO×6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,69	1840	Гексаалюминат кальция
CaO×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×2SiO <sub>2</sub>	2,76	1551	Анортит; известковый полевой шпат
CaO×MgO×2SiO <sub>2</sub>	3,30	1391	Диопсид
2CaSO <sub>4</sub> ×4H <sub>2</sub> O	–	160 <sup>d</sup>	Гипс (Plaster of Paris)
CaSO <sub>4</sub> ×2H <sub>2</sub> O	2,32	160 <sup>d</sup>	Гипс
CaO×SiO <sub>2</sub>	2,92	1540	Метасиликат кальция; волластонит
CaO×TiO <sub>2</sub>	3,98	1975	Метатитанат кальция; перовскит
CeO <sub>2</sub>	7,65	2400	Оксид церия (IV)
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	2210	Оксид церия (III)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,22	2329	Оксид хрома
Cu	8,96	1085	Медь
CuO	6,30-6,45	1326	Оксид меди (II); тенорит
Cu <sub>2</sub> O	6,00	1235	Оксид меди(I); куприт
FeO	6,0	1377	Оксид железа (II); вюстит
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,25	1565	Оксид железа (III); гематит
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5,17	1597	Закись-окись железа; оксид железа (II, III); магнетит
FeS <sub>2</sub>	5,02	>600 <sup>d</sup>	Дисульфид железа; пирит
FeTiO <sub>3</sub>	4,72	~1470	Ильменит
K <sub>2</sub> O	2,35	350 <sup>d</sup>	Оксид калия; поташ
K <sub>2</sub> O×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×4SiO <sub>2</sub>	2,49	1686	Лейцит
K <sub>2</sub> O×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×6SiO <sub>2</sub>	2,56	–	Ортоклаз; калиевый полевой шпат
K <sub>2</sub> O×3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×6SiO <sub>2</sub> ×2H <sub>2</sub> O	2,80-2,90	–	Слюда; мусковит
LaCrO <sub>3</sub>	6,70		Хромит лантана
LaMnO <sub>3</sub>	5,70		Манганит лантана
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,51	2304	Оксид лантана
LiF	2,64	848	Фторид лития
Li <sub>2</sub> O	2,013	1570	Оксид лития
Li <sub>2</sub> O×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×4SiO <sub>2</sub>	3,13	–	Сподумен (альфа)
	2,40	–	Сподумен (бета)

Химическая формула	плотность (г/см <sup>3</sup> )	Температура плавления (°С)	Название
$\text{Li}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 8\text{SiO}_2$	2,42	–	Петалит
$\text{MgCO}_3$	3,05	540 <sup>d</sup>	Карбонат магния; магнезит
$\text{MgO}$	3,581	2850	Оксид магния; периклаз
$\text{MgO}\times\text{Al}_2\text{O}_3$	3,55	2135	Алюминат магния; шпинель
$2\text{MgO}\times 2\text{Al}_2\text{O}_3\times 5\text{SiO}_2$	2,60	–	Кордиерит
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	2,37	350 <sup>d</sup>	Брусит
$\text{MgO}\times\text{SiO}_2$	3,19	1550 <sup>d</sup>	Метасиликат магния
$2\text{MgO}\times\text{SiO}_2$	3,21	1900	Ортосиликат магния; форстерит
$3\text{MgO}\times 4\text{SiO}_2\times\text{H}_2\text{O}$	2,71	–	Тальк
$\text{MoSi}_2$	6,24	2030	Дисилицид молибдена
$\text{NaCl}$	2,17	800	Хлорид натрия
$\text{Na}_2\text{O}$	2,27	1132 <sup>d</sup>	Оксид натрия
$\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 2\text{SiO}_2$	2,61	1526	Нефелит
$\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 4\text{SiO}_2$	3,34	1000	Жадеит
$\text{Na}_2\text{O}\times\text{Al}_2\text{O}_3\times 6\text{SiO}_2$	2,63	1100	Альбит; натриевый полевой шпат
$\text{Na}_2\text{O}\times\text{SiO}_2$	2,40	1088	Метасиликат натрия
$\text{Na}_2\text{O}\times 2\text{SiO}_2$		875	Дисиликат натрия
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	4,55	1500	Оксид ниобия
$\text{NiO}$	6,72	1955	Оксид никеля; бунсенит
$\text{PbO}$	9,35	–	Оксид свинца (переходит в массикот)
	9,64	897	Массикот
$\text{PbO}_2$	9,64	300 <sup>d</sup>	Диоксид свинца; платтнерит
$\text{Pb}_3\text{O}_4$	8,92	830	Тетраоксид свинца
$\text{PbS}$	7,60	1114	Сульфид свинца; галенит
$\text{PbTiO}_3$	7,9	1290	Титанат свинца
$\text{Si}$	2,329	1414	Кремний
$\text{SiC}$	3,217	2700	Карбид кремния
$\text{Si}_3\text{N}_4$	3,184	1900 <sup>d</sup>	Нитрид кремния
$\text{SiO}_2$	2,648	–	$\alpha$ -кварц (переходит в $\beta$ - кварц)
	2,533	–	$\beta$ -кварц (переходит в тридимит)
	2,265	–	Тридимит (переходит в кристобалит)
	2,334	1722	Кристобалит

Химическая формула	плотность (г/см <sup>3</sup> )	Температура плавления (°С)	Название
	2,196	–	Кремнезём (стекловидный)
SrTiO <sub>3</sub>	5,10	2080	Титанат стронция
TiB <sub>2</sub>	4,52	3200	Диборид титана
TiC	4,910	3000	Карбид титана
TiO <sub>2</sub>	4,23	1840	Оксид титана; рутил
	3,89	–	Анализ (переходит в рутил)
	4,14	–	Брукит (переходит в рутил)
UO <sub>2</sub>	10,97	2825	Диоксид урана
WC	15,6	2785	Карбид вольфрама
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,03	2438	Оксид иттрия
3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ×5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,55	1970	Иттрий алюминиевый гранат
ZnO	5,606	1975	Оксид цинка; цинкит
ZnO×Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50		Алюминат цинка
ZnS	4,09	1700	Сульфид цинка; вюрцит
	4,04	1700	Сфалерит
ZrB <sub>2</sub>	6,09	3245	Диборид циркония
ZrO <sub>2</sub>	5,56	–	Оксид циркония (моноклинный)
	6,10	–	Оксид циркония (тетрагональный)
	5,68-5,91	2680	Оксид циркония (кубический)
ZrO <sub>2</sub> ×SiO <sub>2</sub>	4,60	2250	Ортосиликат циркония; циркон

d – разложение, s – сублимация

## ПРИЛОЖЕНИЕ Е

### Размер ячеек сит (ASTM E 11:87)

Размер ячейки (мм/мкм)	Номер сита	Размер ячейки (мкм)	Номер сита
5,6 мм	3,5	300	50
4,75	4	250	60
4,00	5	212	70
3,35	6	180	80
2,80	7	150	100
2,36	8	125	120
2,00	10	106	140
1,70	12	90	170
1,40	14	75	200
1,18	16	63	230
1,00	18	53	270
850 мкм	20	45	325
710	25	38	400
600	30	32	450
500	35	25	500
425	40	20	635
355	45		

**М.Н. Рахаман**

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИК  
СИНТЕЗ. КОНСОЛИДАЦИЯ. СПЕКАНИЕ**

*Учебное пособие*

*Под редакцией Чувильдеева В.Н., Болдина М.С., Пермина Д.А.*

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский  
государственный университет им. Н.И. Лобачевского»  
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.

Подписано в печать 27.12.2022. Формат 70×108/16.  
Печать цифровая. Гарнитура Таймс  
Усл. печ. л. 64,8. Уч.-изд. л. 68,3.  
Заказ № 1067. Тираж 500 экз.

Издательство Нижегородского госуниверситета  
им. Н.И. Лобачевского  
603022, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

Отпечатано в типографии  
Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского.  
603000, Нижний Новгород, ул. Б. Покровская, 37.