

УДК 666.1.031.11

© 1993 г.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ УПЛОТНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ*В. В. Гусаров, С. А. Суворов*

Анализ имеющихся данных на базе развиваемых авторами системодинамических представлений о твердофазном материале как о многоуровневой структуре позволил выделить факторы, определяющие ускорение процесса спекания, и обосновать технологические приемы быстрого спекания.

К числу интенсивно развивающихся направлений современной технологии твердофазных неорганических материалов относится разработка способов их быстрого уплотнения в условиях высокотемпературного воздействия, например, путем спекания. Под спеканием будем понимать технологический прием, основанный на термообработке технических объектов, инициирующий совокупность процессов, отвечающих стремлению исходной дисперсной твердофазной системы к равновесному (через операционально локально-равновесные) или стационарному состоянию и приводящих к изменению соотношения объемных долей и пространственного распределения телесных областей 3-, 2- и 1-мерных фаз в системе, которые сказываются на уплотнении материала, повышении его прочности или других технических характеристиках. Ранее было показано влияние состояния, структуры и величины объемных долей 2- и 1-мерных неавтономных фаз на скорость эволюции системы [1-15].

В процессе развития твердофазной системы можно выделить следующие элементарные стадии: 1) установление локального равновесия внутри и между телесными областями 3-, 2- и 1-мерных фаз, отвечающего существующему там термическому, механическому, электромагнитному и химическому состояниям и происходящего путем релаксационных перегруппировок элементарных составляющих фаз, включая фазовые переходы и, в частности, плавление в локально-равновесных областях; 2) увеличение области локально-равновесного состояния путем транспорта энергии и вещества, т.е. переносом телесных областей фаз, диффузией компонентов внутри 1-, 2- и 3-мерных фаз, транспортом составляющих из одной фазы в другую.

Скорости процессов при спекании определяются величинами движущих сил, подвижностей элементарных составляющих, долей каждого из них в эволюции системы и характером сопряжения элементарных процессов между собой. Систематизированные данные о параметрах, определяющих скорость отдельных процессов, и о технологических приемах, позволяющих повышать скорость эволюции всей системы, приведены в таблице. Естественно, что общее уравнение динамики системы должно включать описание процессов, приведенных в таблице, с учетом наличия взаимосвязи между ними (через общие параметры или на уровне взаимных эффектов), а также пространственного распределения состояния дисперсной системы и внешнего воздействия.

Следующий иерархический уровень рассмотрения связан с привлечением данных о геометрических параметрах спекаемого, термомеханически или другими способами обрабатываемого тела, характере химического, механического, элект-

ромагнитного, теплового контакта с внешней средой и заключается в анализе возникающего напряженного и деформированного состояния в системе как в макротеле с учетом эволюции свойств, формируемых на более низких уровнях иерархии. При этом при многоуровневом рассмотрении системы необходимо учитывать сопряжения процессов не только на каждом уровне, но и межуровневые, приводящие к интенсификации или замедлению процессов, сопровождающих спекание. Результаты исследования некоторых процессов, активирующих или пассивирующих эволюцию системы и формируемых на уровне изделия, рассматривались ранее [7, 8, 12, 16], и в данной работе указанные эффекты не анализируются. В качестве примеров рассмотрим несколько частных случаев, показывающих механизм ускорения процесса спекания путем направленного технологического воздействия на определенную ветвь эволюции системы.

Трансформационные и транспортные процессы в материалах, сопровождающие спекание, горячее прессование и т.п.

№ процесса	Элементарные трансформационные и транспортные процессы сопровождающие спекание	Технологические приемы, позволяющие ускорять процессы, приводящие, к уплотнению материала	Параметры регулирования
1	Плавление 2- и 1-мерных неавтономных фаз	Увеличение ΔT за счет повышения температуры T_0 или понижения температуры плавления неавтономных фаз T_{Gi} , изменение их состава и структуры. Увеличение скорости нагрева до температуры T_0 или использование других способов, приводящих к стабилизации значений температур T_{Gi} в процессе уплотнения материала: например, преимущественный нагрев неавтономных 2-мерных фаз (использование микроволновой обработки и т.п.), кинетическое или термодинамическое затруднение изменения состава неавтономных 2-, 1-мерных фаз и др.	$T_0(\tau); T_{Gi}(i=1,2)$
2	Транспорт телесных областей жидкой 2-мерной неавтономной фазы по твердой поверхности частиц	Увеличение движущей силы σ введением соответствующих гетерофазных добавок и регулированием морфологии частиц порошка. Понижение вязкости η жидких неавтономных фаз изменением их состава и структуры. Повышение однородности состава неавтономных фаз путем создания соответствующей предыстории порошкообразного материала (например, проведение циклических химических реакций на поверхности [11])	$\sigma; \eta_2$
3	Кооперативный массоперенос телесных областей жидких неавтономных фаз	Увеличение движущей силы введением соответствующих гетерофазных добавок, регулированием морфологии частиц, скоростью релаксационных процессов при установлении локального равновесия между пространственно сопряженными телесными областями автоно-	$\tau; \eta_i, \bar{h}_i (i=1,2)$

№ процесса	Элементарные трансформационные и транспортные процессы сопровождающие спекание	Технологические приемы, позволяющие ускорять процессы, приводящие, к уплотнению материала	Параметры регулирования
4	Диффузионный перенос компонентов по неавтономным фазам	<p>мных и неавтономных фаз. Уменьшение вязкости неавтономных фаз изменением их состава и структуры. Увеличение равновесной, метастабильной или лабильной толщины неавтономных фаз. Уменьшение давления газов в закрытых порах путем предварительного вакуумирования или спекания в газовых средах, легко транспортируемых через твердую фазу (He, H₂, ...)</p> <p>Увеличение движущей силы введением соответствующих гетерофазных добавок, регулированием морфологии частиц, скоростью релаксационных процессов при установлении локального равновесия между телесными областями неавтономных фаз различного вида в процессе массопереноса за счет $\tau(z)$. Увеличение нетрансляционных геометрических размеров неавтономных фаз. Увеличение коэффициента диффузии изменением состава и структуры неавтономных фаз</p>	$\Delta M_j; D_j; \bar{h}_i (i=1,2)$
5	Трансформация телесных областей 3-мерных фаз в жидкие неавтономные 2-мерные фазы	Сближение телесных областей автономных фаз на расстояния, меньшие толщины жидкой неавтономной фазы, - горячее прессование, «горячая ковка» и т.п. Увеличение нетрансляционных размеров телесных областей неавтономных фаз путем повышения температуры или другими способами	$F_k, \bar{h}_i (i=1,2)$
6	Кристаллизация телесных областей неавтономных фаз на пространственно сопряженных с ними телесных областей автономных (3-мерных) фаз при понижении температуры, смещении телесных областей автономных фаз и др. препятствует уплотнению на начальных стадиях спекания и способствует уплотнению и повышению прочности материала на конечных стадиях спекания	Регулирование осуществляется заданием соответствующих температурного режима и напряженного состояния в спекающемся материале	$T(x,y,z;\tau); \rho_{ij}(x,y,z;\tau)$

№ процесса	Элементарные трансформационные и транспортные процессы сопровождающие спекание	Технологические приемы, позволяющие ускорять процессы, приводящие, к уплотнению материала	Параметры регулирования
7	Перенос телесных областей автономных фаз под действием сил поверхностного давления, электрических сил, возникающих вследствие появления заряда и двойного электрического слоя в неавтономных фазах при установлении локального равновесия, механических сил, появляющихся из-за неоднородности процессов, протекающих при спекании материала, и вследствие внешнего воздействия на систему	Увеличение F_p за счет неоднородного распределения частиц и неоднородности процессов установления локального равновесия, а также увеличения площади контакта телесных областей автономных фаз и сил сцепления телесных областей автономных и неавтономных фаз. Уменьшение F_q путем варьирования состава и толщины поверхностной фазы. Направление F_m и F_s в сторону сближения частиц. Уменьшение массы частиц порошка и вязкости неавтономных фаз. Использование порошков с предысторией, обеспечивающей минимальные степени их исходной агломерированности и агломерируемости в процессе спекания за счет неизохронности процессов	$F_k; \eta_i; m_n$

Примечание. T_{Gi} – температуры плавления неавтономных локально-равновесных фаз с одним ($i=2$) и двумя ($i=1$) нетрансляционными линейно независимыми направлениями; σ – избыточная энергия неавтономной фазы; $\tau(z)$ – распределение тангенциальных напряжений по оси z , перпендикулярной нетрансляционным направлениям в неавтономной фазе; F_k – силы различной природы, действующие на телесные области автономных и неавтономных фаз ($k=p$ – силы поверхностного давления, действующие на соприкасающиеся порошкообразные частицы; $k=q$ – кулоновские силы взаимодействия между частицами, в приповерхностном слое которых организован двойной электрический слой; $k=m$ – силы, связанные с напряженным состоянием материала, вызванным неоднородностью усадки; $k=s$ – силы внешнего воздействия на систему); η_i – вязкость жидкой i -мерной фазы; \bar{h}_i – вектор характеристических нетрансляционных размеров i -мерных фаз [$i=1-h_1=h_1(1), h_1(2); i=2-\bar{h}_2=h_2$]; M_j – обобщенный химический потенциал j -той элементарной составляющей; D_j – коэффициент диффузии j -той элементарной составляющей; σ_{ij} – тензор напряжений в материале; m_n – масса n -ной частицы спекаемого порошка.

При уплотнении материалов методом горячего прессования (или горячейковки) элементарными стадиями будут: 1) установление локального механического равновесия (выравнивание значений гидростатического давления); 2) плавление телесных областей 3-мерных фаз, сблизившихся на расстояния, меньшие нетрансляционных размеров телесных областей локально-равновесных жидких 2- и 1-мерных фаз; 3) кристаллизация неравновесных жидких 1- и 2-мерных фаз, если их динамические размеры превышают равновесные значения с ростом или образованием новых телесных областей 3-мерных фаз.

Уравнения, описывающие динамику системы на перечисленных стадиях для различных асимптотических случаев предложены в работах [14, 15]. Анализ данных выражений показывает, что при температурах, превышающих температуры плавления i -мерных неавтономных фаз (T_{Gi} [17]), т.е. при $T > T_{Gi}$, в случае больших значений действующих сил и скоростей трансформации телесных областей 3-мерных фаз в 2- и 1-мерные и малых значений скоростей обратных трансформаций в системе идет накопление телесных областей жидких неравновесных фаз, что в свою очередь приводит к ускорению уплотнения материала вслед-

ствии облегчения транспорта и переориентации кристаллитов, вытеснения газовых включений жидкой неравновесной фазой, растворения газовой фазы в жидкости и др., т.е. наблюдается автоускорение уплотнения материала. Отметим, что, как следует из уравнений, полученных ранее [14, 15], автоускорение возможно только в определенном интервале значений температур, внешних усилий и физико-химических параметров исходной системы.

Высокой скорости уплотнения дисперсной системы, особенно в начальной стадии спекания, можно добиться путем регулирования состава и свойств 2-мерных неавтономных фаз при создании исходной композиции и в процессе термической обработки. Нанесение на частицы компонента, подвергаемого спеканию, тонкого слоя (толщиной, сравнимой с нетрансляционным размером 2-мерной неавтономной фазы при температуре обжига) другого вещества с высокой степенью пространственного сопряжения компонентов приводит к изъятию из эволюции системы процессов № 2-4 (см. таблицу), что в подавляющем числе случаев существенно ускоряет высокотемпературное развитие всей системы. При этом в связи с массопереносом между 3- и 2-мерными фазами изменяется состав последних, а следовательно, и T_{Gi} , т.е. термообработку необходимо вести в неизотермическом режиме $T_0 = T_0(\tau)$, отслеживающем изменяющиеся значения $T_{Gi}(\tau)$ [$T_{Gi}(\tau) + \Delta T_1(\tau) \leq T_0(\tau) \leq T_{Gi}(\tau) + \Delta T_2(\tau)$]. Подобные процессы подробно описаны на примере эволюции системы $AlO_{1.5}-TiO_2$ [3, 5, 9-11]. Аналогичного эффекта можно добиться при термическом уплотнении материалов с высокими значениями поверхностной энергии одного из компонентов. Так, спекание оксида бериллия слабо чувствительно к способу внесения активирующей добавки и дисперсности частиц примеси, т.е. к исходному значению степени пространственного сопряжения компонентов, так как вследствие высоких значений поверхностной энергии BeO образование относительно однородной локально-равновесной 2-мерной фазы завершается в течение примерно 60 с при $T_0 > T_{Gi}$ [3, 4], что подтверждается данными о кинетике взаимодействия оксидов бериллия и железа (III) (рис. 1).

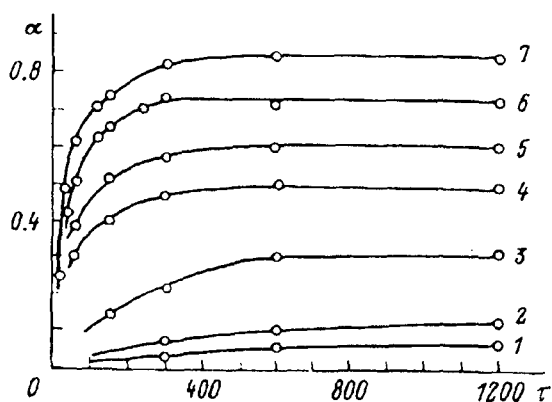


Рис. 1. Зависимость доли α оксида железа в неавтономной 2-мерной фазе, пространственно сопряженной с частицами оксида бериллия, от исходного количества $\alpha-FeO_{1.5}$ в системе, температуры T и времени изотермической выдержки τ (с).

Исходные размеры частиц оксида бериллия 10-15 мкм.

Содержание $FeO_{1.5}$ в системе 0.01 мол. доли.

T (К): 1 - 1073, 2 - 1173, 3 - 1273, 4 - 1373, 5 - 1423, 6 - 1473, 7 - 1523.

Указанный эффект позволил авторам предложить прием, активизирующий начальную стадию спекания веществ с малыми значениями поверхностной энергии, основанный на введении в систему некоторого количества химически инертного, тугоплавкого компонента с высокими значениями поверхностной энергии. При этом на начальных этапах эволюции системы происходит быстрый массоперенос жидкой 2-мерной фазы, образующейся за счет традиционных спекающих добавок, по инертному компоненту, через контакт с частицами которого и происходит активация процессов спекания основного компонента. В данном случае скорость уплотнения материала определяется не объемной долей введенного инертного компонента, а его поверхностью, степенью равномерности распределения среди частиц основного компонента и наличием связности между частицами инертного компонента. Рассмотренный способ активации был реализован при

спекании материалов на основе нитрида кремния. В качестве инертного компонента использовали карбид кремния. Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 2.

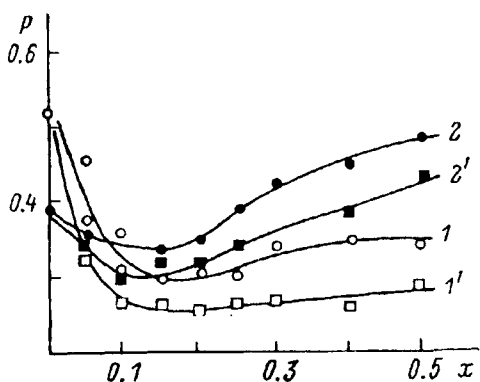


Рис. 2. Зависимость пористости P материалов на основе систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-YbO}_{1.5}\text{-SiC}$ (1, 1') и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-SiC}$ (2, 2') от содержания SiC x после спекания при температуре 1570 К в течение 0.54 в среде аргона. 1', 2' — кривые, отвечающие уплотнению материала того же состава, но с более высокой степенью дисперсности карбида кремния.

Выводы

Системодинамический подход к рассмотрению эволюции материалов позволил классифицировать и описать систему релаксационных процессов, сопровождающих спекание. На основе иерархической систематизации проанализированы возможные пути повышения скорости термического и термомеханического уплотнения порошковых материалов. Предложен и обоснован ряд технологических приемов ускорения спекания.

Список литературы

- [1] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1987. Т. 60. № 9. С. 1953–1956.
- [2] Гусаров В.В., Егоров Ф.К., Екимов С.П., Суворов С.А. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 6. С. 1652–1654.
- [3] Гусаров В.В., Суворов С.А. Фазообразование и свойства материалов в системах $\text{BeO-AlO}_{1.5}\text{-MeO}_n$ ($\text{Me} - 3d$ элемент, Ga). Л., 1988. 104 с. Деп. ОНИИТЭХИМ, Черкассы, № 787-хп-88.
- [4] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖОХ. 1988. Т. 58. № 4. С. 932–934.
- [5] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физико-химическому анализу. Фрунзе: Илим, 1988. С. 82.
- [6] Гусаров В.В., Полякова Е.В., Суворов С.А. // Тез. докл. VI Всесоюз. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1988. С. 47.
- [7] Суворов С.А., Мигаль В.П., Гусаров В.В. // ЖПХ. 1989. Т. 62. № 12. С. 2649–2653.
- [8] Гусаров В.В., Коробко В.Н., Чаюн С.Я., Суворов С.А. // Физико-химия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов: Тр. I Всесоюз. совещ. Москва, 13–15 сент. 1988 г. М.: Наука, 1989. С. 284–285.
- [9] Гусаров В.В., Малков А.А., Малыгин А.А. и др. // ЖПХ. 1991. Т. 64. № 5. С. 1134–1135.
- [10] Гусаров В.В., Суворов С.А. // Перспективные направления химии и химической технологии. Л.: Химия, 1991. С. 153–158.
- [11] Gusarov V.V., Suvorov S.A., Malkov A.A. // 7 ICSCS. France. A4/P-07. 1991.
- [12] Гусаров В.В., Чайкун Е.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1991. Т. 64. № 5. С. 1134.
- [13] Гусаров В.В., Долгушев Н.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 1. С. 238.
- [14] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1992. Т. 65. № 4. С. 730–735.
- [15] Gusarov V.V., Suvorov S.A. // The 6-th Int. Conf. on Ferrites. Tokyo, Japan, 1992. 01PaV-10.
- [16] Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984, 312 с.
- [17] Гусаров В.В., Суворов С.А. // ЖПХ. 1990. Т. 63. № 8. С. 1689–1694.

Санкт-Петербургский технологический институт

Поступило в Редакцию 22 сентября 1992 г.