

Д. х. н. В. С. Бакунов¹, д. т. н. Е. С. Лукин² (✉)

¹ Учреждение Российской академии наук «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

УДК 666.3:661.8'02]

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Рассмотрены возможные пути повышения энергии оксидных порошков в аспекте интенсификации их спекания (активации). Это достигается в четырех случаях. В первом — повышением температуры, т. е. подводом тепловой энергии извне. Во втором — увеличением внутренней энергии при механическом измельчении частиц за счет увеличения энергии поверхности и ее дефектов. В третьем — увеличением внутренней энергии при химических методах получения порошков в существенно неравновесных условиях за счет повышения энергии поверхности и энергии дефектов поверхности и объема. В четвертом — увеличением внутренней энергии при введении добавок за счет энергии деформации решетки при введении инородных ионов, а также энергии дефектов решетки при введении гетеровалентных ионов.

Ключевые слова: поликристаллическая оксидная керамика, спекание, активация, подвод энергии, внутренняя энергия, энергия поверхности, энергия дефектов, энергия деформации решетки.

Керамикой обычно называют изделия и материалы из минерального сырья, получаемые обжигом порошковых заготовок [1]. Технологический процесс ее изготовления можно представить в общем случае как три основных передела, осуществляемых тем или иным способом: получение порошков, затем оформление полуфабриката и его обжиг, в процессе которого происходит спекание [2]. В технике под спеканием понимают соединение мелкозернистых порошкообразных материалов в монолитное тело при повышенной температуре [3].

Таким образом, необходимым условием реализации процесса спекания является проведение его при высоких температурах — термическая активация. Повышая температуру, мы увеличиваем энергию тела; на это указывает уравнение состояния моля вещества Клаузиуса – Клапейрона: $PV = RT$, где P — напряжение; V — объем; R — константа, Дж/К; T — температура. Физический механизм процесса ассимиляции энергии, поступающей от внешнего источника, представляет собой обратимое образование термически равновесных вакансий вследствие наличия флуктуаций энергии [4]. Другой вид активации, т. е. изменение произведения PV в ходе проведения процесса, трудно выполнить технически. Поэтому на практике твердые тела обрабатывают при нагревании в изобарических условиях, при которых в случае дисбаланса энергии наблюдается термическое

изменение объема. Заметим, что термическая активация осуществляется только подводом тепла от внешнего источника и не связана со строением частиц порошка.

По существующим представлениям, упрочнение и уплотнение порошкового тела происходит вследствие массопереноса в условиях термической активации за счет диссипации избыточной энергии порошка (по сравнению с энергией монолита). Движущая сила этого процесса — поверхностное натяжение дисперсных частиц, которое приводит к их объединению, подобно слиянию капель жидкости или стекла. Физический механизм переноса массы в данном случае представляет собой поатомное перемещение вещества по точечным дефектам кристаллической решетки (диффузия) [5].

Основное отличие твердых тел от жидких и газообразных заключается в большой инерционности процессов взаимодействия вследствие их высокой вязкости даже при предплавильных температурах. Они не успевают рассеять энергию, подводимую к ним в быстрых, энергонасыщенных, неравновесных, необратимых процессах, и ее аккумулируют, образуя дефекты кристаллической решетки — точечные, линейные, плоскостные [6]. Аккумулированная избыточная энергия способна диссипировать при понижении вязкости объекта, т. е. при увеличении подвижности составляющих его элементов.

Минералы, слагающие керамику, по химической природе представляют собой оксиды металлов и их соединения, для которых характерны большие по величине направленные ионно-ковалентные химические связи. Это приводит к значительному снижению подвижности атомов



Е. С. Лукин
E-mail: lukin.1938@mail.ru

(ионов), т. е. к повышению вязкости таких объектов по сравнению с этим показателем металлов и сплавов. Кроме того, из двух и более видов ионов, обладающих в общем случае различными радиусами, величиной и знаком заряда, химической природой, образуются значительные по размерам элементарные ячейки кристаллической решетки. Они, как правило, содержат несколько формульных единиц соответствующего соединения и состоят из двух и более подрешеток [7].

Вследствие такого строения кристаллической решетки протяженные дефекты кристаллов (дислокации, границы и др.) и поверхности их скольжения имеют сложную топологию, что практически останавливает их кооперативное перемещение [8]. Все это усиливает инертность и устойчивость к внешним химическим, механическим и другим воздействиям, присущим твердому телу вообще, а в случае керамики вплоть до предплавления температур. Стекловидные (аморфные) фазы подобных составов также обладают высокой вязкостью и инертны к внешним воздействиям.

Изложенное выше поясняет причины, по которым грубозернистые керамические порошки плохо спекаются даже при нагревании до предплавления температур — всего на 100–200 °С ниже точки плавления.

Цель работы — рассмотрение путей интенсификации процессов спекания оксидных порошков в аспекте получения керамики с заданными эксплуатационными характеристиками.

Исторически в технологии керамики в качестве сырья вначале использовали глины, каолины, т. е. осадочные породы, в которых размер слагающих частиц находится в нанометровом диапазоне. Применение такого высокодисперсного сырья позволяло получать изделия из фарфаса, фарфора и т. д., однако эти материалы не всегда удовлетворяли некоторым специальным требованиям техники. При использовании неглинистого грубозернистого сырья необходимо было находить, кроме термического, другие пути активирования спекания. В ходе исследований, проводимых в различных странах, было выявлено, что в последнем случае активирование спекания, заключающееся в увеличении его скорости, а также снижении температуры и продолжительности обработки, может быть достигнуто путем применения порошков, измельченных до размеров частиц порядка микрометров [9]. При этом инерционность частиц препятствует прохождению процессов диссипации энергии, аккумулированной ими в ходе измельчения.

Обычно порошки диспергируют помолом мелющими телами в мельницах различного типа. Основная цель помола заключается в получении частиц требуемых размеров за счет внешнего механического воздействия. При этом возможны два механизма аккумуляции энергии частицами: смещение ионов и перестройка их химиче-

ских связей при упругой или пластической деформации, а также создание новых поверхностей раздела при разрушении частиц. Перестройка химических связей и деформирование осуществляются на малых расстояниях в пределах одной или соседних элементарных ячеек, поэтому связанные с ними напряжения снимаются даже при небольшой термической активации [10]. Спекание, т. е. зарастание пустот между частицами (пор), происходит лишь при перемещении ионов на заметное расстояние (диффузия), превышающее межатомное; это происходит за счет избыточной энергии поверхностей раздела. Заметим, что аккумулятивная при помолу энергия в процессе спекания расходуется.

Имеющиеся данные показывают, что при помолу могут быть получены порошки с размерами частиц порядка микрометра [11]. Дальнейшее измельчение обычно практически прекращается в основном по двум причинам. Во-первых, тело по правилу Ле-Шателье стремится снизить свою энергию за счет процессов слипания частиц под действием адгезионных сил (конгломерация). Во-вторых, высокодисперсные частицы практически не разрушаются вследствие повышенной прочности образующихся монокристаллов малых размеров.

Основная особенность порошков, получаемых при механическом диспергировании, заключается в сохранении кристаллического строения, хотя возможно достижение высоких степеней искаженности кристаллической решетки вплоть до образования аморфизованных поверхностных слоев. Они метастабильны и удалены от состояния равновесия в связи с развитостью свободной поверхности и вследствие наличия избыточных дефектов решетки, в основном в приповерхностных слоях (вакансий, дислокаций и т. д.). Другими словами, они обладают повышенной энергией поверхности и энергией дефектов поверхности и приповерхностных слоев. Таким образом, в данном случае можно говорить еще об одном виде активирования спекания твердого тела наряду с термической активацией, а именно о механической активации [12]. Она выражается в образовании новых поверхностей раздела (с их энергией) и в образовании дефектов решетки (с их энергией) и связанных с ними механических напряжений.

Другой путь получения высокодисперсных порошков — химические методы, основанные, в частности, на кристаллизации соединений из растворов (осаждении) и на деструкции солей, криогенных или плазменных процессах и др. [13]. Эти методы отличаются тем, что условия их проведения находятся в областях, далеких от равновесия, и, как правило, не стационарны. В результате их реализации рост новообразованной твердой фазы останавливается фактически на стадии зарождения кристаллов. Новообразо-

вания являются весьма дефектными частицами, обладающими высокоразвитыми наружной и внутренней поверхностями; как правило, они имеют округлую форму и сильно искаженную кристаллическую структуру [14].

На практике высокодисперсные оксидные порошки, получаемые в соответствии с современными химическими технологиями, имеют высокую активность при спекании. Так, например, температура процесса снижается на 200–300 °С при достижении плотности свыше 98–99 % от теоретической. Обычно дисперсность этих порошков характеризуется как «менее микрометра», т. е. размеры частиц находятся в нанометровом диапазоне измерения длины. Порошки представляют собой агрегаты сравнительно крупных размеров (5–10 мкм и более), состоящие из мелких частиц величиной порядка десятков нанометров, связанных друг с другом адгезионными силами [14].

При возникновении твердой частицы в существенно неравновесных условиях перекрытие химических связей соседних атомов происходит довольно беспорядочно, случайным образом, с образованием большого числа различного рода несовершенств строения. В результате таких процессов образуются объекты с рыхлой структурой, их поверхность имеет фрактальное строение, т. е. весьма развита [15]. Поверхности таких частиц присуща высокая степень «естественной шероховатости» (по Я. И. Френкелю), т. е., кроме выходов границ кристаллов, дислокаций, на ней располагается большое количество впадин, выступов, углов, адсорбированных атомов и вакантных узлов, а также плоскостных дефектов.

Как известно [5], распределение дефектов по сечению частицы неоднородно и их концентрация у поверхности выше; при этом объемное состояние ионов наблюдается лишь на глубине свыше десятка межплоскостных расстояний. Поэтому с увеличением дисперсности порошка роль приповерхностных слоев в процессах возрастает, поскольку их доля в общем объеме увеличивается. Например, корундовые частицы ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, параметр кристаллической решетки $c \approx 1,3$ нм) при удельной поверхности по БЭТ 100 м²/г имеют среднеповерхностный диаметр ~ 15 нм. Следовательно, вдоль него укладывается десяток элементарных ячеек, состояние ионов, слагающих такую частицу, близко к поверхностному, поэтому они обладают соответствующей энергией, а частицы имеют аморфное строение. Аналогично, среднеповерхностный диаметр частиц с удельной поверхностью 10 м²/г составляет 150 нм; их состояние, в общем, промежуточное между поверхностным и объемным.

Поверхность высокодисперсных частиц качественно отличается от поверхности более крупных, поскольку такие порошки сложены из ионов с частично скомпенсированными химическими связями, а окружающие их места в ячейке заняты не полностью. На практике

такие порошки характеризуются метастабильным состоянием частиц с повышенным уровнем свободной энергии. Это проявляется в их повышенной сорбционной способности газов и радикалов, способности к слеживанию (самопроизвольному уплотнению) во времени, агрегации в ходе проведения процесса получения [14].

Другая сторона такого состояния порошков проявляется в возникновении в частицах больших сил всестороннего сжатия вследствие увеличения поверхностного натяжения; так, при дисперсности около 1 мкм они составляют примерно 0,5 МПа и резко возрастают по мере уменьшения размера частиц [16]. Огромные сжимающие силы в наночастицах, а также весьма высокий уровень концентрации несовершенств являются причинами их метастабильного состояния. При нагревании наблюдается заметное снижение температуры плавления такого порошка по сравнению с монолитом [5].

Необходимо подчеркнуть, что для частиц нанометрового диапазона характерны два типа нарушений (дефектов), ответственных за их повышенную энергию. Первые, свойственные также вышерассмотренным крупным объектам (получаемым помолом), представляют собой смещение ионов с мест регулярного расположения (вакансий, дислокаций и др.) и связаны с наличием локальных искажений (деформации) химических связей около дефектов или на участках поверхности с ненулевой кривизной. Вторые, характерные только для частиц нанометрового диапазона, представляют собой ионы с нескомпенсированными химическими связями вследствие своего расположения на ступенях, выступах, углах частиц небольшого размера. В этих двух случаях избыточная энергия имеет различные источники, хотя и определяется силой химической связи. Различие заключается в том, что в первом случае это деформация, во втором — частичная компенсация связей между ионами.

По-видимому, в данном случае имеет место еще один вид активирования — химический, который связан с повышением энергии частиц порошка при наличии в них большого количества атомов (ионов) с нескомпенсированными связями. Это определяется расположением их на ступенях, выступах, углах фрактальной внешней поверхности частиц. Вследствие малого размера последних, а также высокого содержания дефектов строения их поверхности и объема состояние частиц близко к поверхностному. Описание их поведения в процессах взаимодействия, вероятно, возможно с использованием квазихимического подхода [17]. Однако следует при этом учитывать, что энергетические характеристики поверхностных атомов (ионов) существенно отличаются от характеристик объемных атомов.

Как и в предыдущем случае механического активирования, повышение энергии в данном

случае связано с увеличением произведения PV в уравнении состояния. Отметим основные отличия в механизмах активирования. В первом случае энергия аккумулируется в основном при деформации химических связей в процессах образования поверхностей с ненулевой локальной кривизной, а также поверхности раздела. Во втором случае напряжения P в частицах резко увеличиваются вследствие деформации связей не только на их поверхности, но и в объеме, а также из-за увеличения кривизны поверхности. Кроме того, при этом растет множитель V благодаря общему разрыхлению решетки при переходе к поверхностному состоянию частиц. Заметим, что и при механическом, и при химическом активировании аккумулированная энергия при спекании расходуется.

Примечательно, вывод о том, что структура и, следовательно, поведение частиц нанометрового размера должны резко отличаться от структуры и поведения частиц микрометрового размера, следует также из других, чисто физических соображений. По довольно грубой оценке Б. Б. Кадомцева [18], граница между микромиром, где применима квантовая теория, и макромиром, где применима классическая механика, по порядку величины лежит при размерах тел около 10^{-5} см, т. е. около 0,1 мкм. Соответственно, это минимальные и максимальные размеры микротел.

Таким образом, поведение наночастиц должно иметь существенные отличия от поведения более крупных. В то же время в случае реальных порошковых тел следует предположить существование некоторой переходной области, связанной в первую очередь с наличием довольно широкого распределения частиц по размерам. По мере смещения кривой распределения в сторону мелких частиц роль квантовых эффектов повышается.

При введении добавок (модифицирование, допирование), на наш взгляд, наблюдается еще один вид активирования и регулирования скорости процессов в порошках. Необходимо отметить, что исследования в этом направлении находят лишь на начальном этапе ввиду большого количества объектов (пара добавка – основной компонент) с их кристаллохимическими особенностями. Исследования показывают, что введение добавок не изменяет поведение исходных порошков при спекании; сохраняются особенности процессов уплотнения и упрочнения грубодispersных (более микрометра) и мелкодисперсных (менее микрометра) частиц [19].

При введении любой добавки происходит деформация решетки матрицы (деформация сил химической связи), поскольку в природе не существует двух разноименных ионов с одинаковым радиусом. С деформацией связаны определенные напряжения растяжения или сжатия, что обуславливает повышенную энергию ча-

стиц. При введении гетеровалентных добавок для сохранения общей электронейтральности тела с ионно-ковалентными связями должны образоваться дефекты в его подрешетках — анионной и катионной; с дефектами также связана избыточная энергия, определяемая напряжениями растяжения или сжатия. Таким образом, как и в двух предыдущих случаях активирования, введение добавок приводит к увеличению произведения PV в уравнении состояния частиц. Однако эта энергия не рассеивается при массопереносе, а действует во всем интервале термообработки: в зависимости от знака напряжений она увеличивает или уменьшает скорость процесса, но напряжения в решетке при этом сохраняются.

В аспекте спекания оксидных порошков во всех рассмотренных случаях необходима термическая активация для снижения вязкости материала и тем самым для проведения процесса в сроки, удобные для практики. Во всех рассмотренных случаях движущей силой уплотнения и упрочнения является стремление частиц к снижению внутренней энергии, т. е. к снижению поверхностной энергии и энергии дефектов поверхности и объема.

При механической активации порошков получают сравнительно крупные кристаллические частицы с большим разбросом по размерам. Их спекание осуществляется по классическим механизмам уплотнения твердых кристаллических тел путем диффузии вакансий от вогнутых участков поверхности соприкасающихся частиц к выпуклым [5]. Поэтому из них обычно получается керамика неравнозернистого строения с остаточной пористостью 3–5 %.

При химической активации вследствие аморфного строения высокодисперсных частиц практически постоянного размера движущие силы спекания резко увеличены (иногда процесс называют «горячее самопрессование»). Мелкие частицы и мелкие поры между ними представляют собой вязкопористую среду, которая деформируется как единое целое; при этом поры удаляются по широким границам, небольшим по длине. Мелкие поры и мелкие границы препятствуют росту частиц, которые впоследствии увеличиваются путем подстройки малоугловых границ. Надо заметить, что механизмы деформации с последующей кристаллизацией вначале аморфных частиц еще требуют своего рассмотрения. Однако в результате спекания таких порошков экспериментально были получены материалы с практически нулевой пористостью, равнозернистой структурой и повышенными показателями свойств [20]. Таким образом, имеются пути получения материалов с заданными характеристиками, вплоть до максимальных, присущих конкретному оксиду.

Широкие возможности регулирования структуры и свойств керамики открываются при

введении контролируемых добавок в химических процессах получения порошков. При этом добавка даже в небольших количествах распределяется равномерно с образованием твердого раствора в частицах высоких степени чистоты и дисперсности. Кроме того, можно регулировать структуру на уровне строения элементарной ячейки, т. е. изменения свойств керамики. Так, введение гетеровалентных добавок в диоксид циркония приводит к стабилизации высокотемпературной кубической фазы и существенному изменению свойств керамики: из диэлектрика она переходит в ионные полупроводники.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время существуют различные приемы активирования спекания оксидной керамики, основанные на подводе внешней энергии путем нагревания, а также на повышении внутренней энергии порошковых тел. Непременным условием проведения процесса является термическая активация, поскольку при нормальных температурах оксидные ионно-ковалентные соединения

имеют весьма высокую вязкость; скорость диффузии в них очень низкая.

Увеличение внутренней энергии частиц наблюдается при их механическом измельчении (механическая активация) вследствие создания новых поверхностей раздела с высокой кривизной. В высокодисперсных нанопорошках, полученных химическими методами при неравновесных нестационарных условиях, наблюдается химическое активирование. Повышение внутренней энергии в этом случае связано с наличием ионов, обладающих нескомпенсированными связями, а также с образованием весьма высокой концентрации дефектов объема и поверхности частиц.

Увеличение внутренней энергии происходит также при введении контролируемых добавок в химических методах получения частиц при образовании твердых растворов замещения. Изовалентное замещение приводит к общей деформации кристаллической решетки, в то время как гетеровалентное, кроме того, еще и к образованию точечных дефектов в анионной или катионной подрешетках.

Библиографический список

1. Стройиндустрия и промышленность строительных материалов : энциклопедия / гл. ред. К. В. Михайлов. — М. : Стройиздат, 1996. — 296 с.
2. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика. Спекание и ползучесть : учебн. пособ. для вузов / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов ; под ред. В. С. Бакунова. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
3. Советский энциклопедический словарь / гл. ред. А. М. Прохоров ; 3-е изд. — М. : Сов. энциклопедия, 1985. — С. 1251.
4. **Ковтуненко, П. В.** Физическая химия твердого тела. Кристаллы с дефектами / П. В. Ковтуненко. — М. : Высш. шк., 1993. — 352 с.
5. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания / Я. Е. Гегузин. — М. : Наука, 1985. — 311 с.
6. **Бакунов, В. С.** Технология керамики как процесс аккумуляции и диссипации энергии / В. С. Бакунов, А. В. Беляков // Конструкции из композиционных материалов. — М. : Изд. ФГУП «ВИМИ». Вып. 2. 2005. — С. 5–18.
7. **Бакунов, В. С.** Керамика из высокоогнеупорных оксидов / В. С. Бакунов, А. С. Власов, И. Я. Гузман [и др.]. — М. : Металлургия, 1977. — 304 с.
8. **Бакунов, В. С.** Высокотемпературная ползучесть огнеупорной керамики. Особенности процесса / В. С. Бакунов // Огнеупоры. — 1994. — № 12. — С. 4–7.
9. **Андрианов, Н. Т.** Химическая технология керамики : уч. пособ. для вузов / Н. Т. Андрианов, В. Л. Балкевич, А. В. Беляков [и др.] ; под ред. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
10. **Ивенсен, В. А.** Феноменология спекания / В. А. Ивенсен. — М. : Металлургия, 1985. — 247 с.
11. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения / Г. С. Ходаков. — М. : Наука, 1972. — 308 с.
12. **Хинт, Й. А.** Об основных проблемах механической активации / Й. А. Хинт // Материалы 5-го симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердого тела. Таллин, 1975. — Т. 1. — С. 12–23.
13. **Беляков, А. В.** Химический синтез керамических материалов с позиции синергетики / А. В. Беляков // Химическая промышленность. — 1997. — № 2. — С. 81–91.
14. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика. Ч. 1 / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 7–14 ; там же. 1996. — № 2. — С. 9–18.
15. **Федер, Е.** Фракталы / Е. Федер. — М. : Мир, 1991. — 254 с.
16. **Джонс, В. Д.** Основы порошковой металлургии. Прессование и спекание / В. Д. Джонс. — М. : Мир, 1965. — 403 с.
17. **Чеботин, В. Н.** Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. — М. : Химия, 1982. — 320 с.
18. **Кадоццев, Б. Б.** Динамика и информация / Б. Б. Кадоццев. — М. : Ред. журнала «Успехи физических наук», 1997. — 400 с.
19. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика. Ч. II / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 4. — С. 2–13 ; там же. 1996. — № 5. — С. 2–9.
20. **Лукин, Е. С.** Современная высокоплотная оксидная керамика. Ч. V / Е. С. Лукин // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 1. — С. 2–5 ; там же. 1997. — № 3. — С. 2–9. ■

Получено 01.03.15

© В. С. Бакунов, Е. С. Лукин, 2015 г.