

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Россия

УДК 666.76-492.2.017:620.186

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. Часть 1. Неоднородность упаковки частиц

Рассмотрены характеристики порошкового компакта, от которых зависит кинетика его спекания, процессы формирования зерна и механические свойства конструкционной оксидной керамики. Сформулирован критерий неоднородности структуры порошкового компакта. Проанализированы причины формирования неоднородной структуры порового пространства. Приведены экспериментальные данные о влиянии неоднородности структуры порошкового компакта на кинетику уплотнения и рост зерна в нем при спекании.

Ключевые слова: порошковый компакт, неоднородность, структура, конструкционная оксидная керамика, спекание, кинетика уплотнения, рост зерна.

Для керамики конструкционного назначения особо важны механические свойства. Применение порошков с частицами субмикронного размера позволяет интенсифицировать процесс спекания, способствует получению материала с мелкозернистой структурой и высокими физико-механическими свойствами. Однако вопреки предсказаниям теории компакты из субмикронных порошков после спекания часто не достигают приемлемой плотности, содержат крупные остаточные поры и другие дефекты, которые ухудшают свойства материала. Более детальное изучение ультрадисперсных порошков показало, что такую порошковую систему не следует рассматривать как простую совокупность индивидуальных частиц. Мельчайшие индивидуальные частицы чаще всего собраны в хорошо сформированные, иногда прочно спекшиеся группы частиц, которые получили название агломератов. Агломерированность ультрадисперсных порошков порождает крайнюю неоднородность порового пространства в отформованных из них порошковых компактах. В наследство от неоднородной поровой структуры компакта спеченному материалу достается и крупнозернистая структура, не способствующая проявлению высоких механических свойств. В силу перечисленных причин изучение закономерностей влияния характеристик порового пространства порошкового компакта на процесс спекания и форми-

рование структуры в спекаемом материале является актуальной задачей, решение которой будет способствовать повышению эффективности технологии конструкционной керамики.

КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ НЕОДНОРОДНОСТИ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА

В аспекте проблемы, рассматриваемой в настоящей публикации, удобно определить порошковый компакт как совокупность контактирующих порошковых частиц и пространства между ними. К этому пустому пространству применимы часто используемые термины: межчастичные пустоты, пористость и поровое пространство. Последний термин наиболее часто используется. Характеристики контактирующих частиц и их взаимное расположение во многом определяют геометрию порового пространства. Эта геометрия, как показано в дальнейшем, существенно влияет на протекание процесса уплотнения компакта при его спекании, структуру спеченного материала и, следовательно, на его механические свойства.

Геометрические характеристики порового пространства немногочисленны, и в то же время их совокупность существенным образом, зачастую определяющим, влияет на ход физических процессов, протекающих в нем. В производственной практике качество компакта часто оценивают одним параметром — его плотностью. Однако одной этой характеристики не всегда достаточно. Для более точной оценки геометрии порового пространства используют распределение пор по размерам. Эта характеристика содержит информацию о распределении размеров дискретных пустот



А. В. Галахов

E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

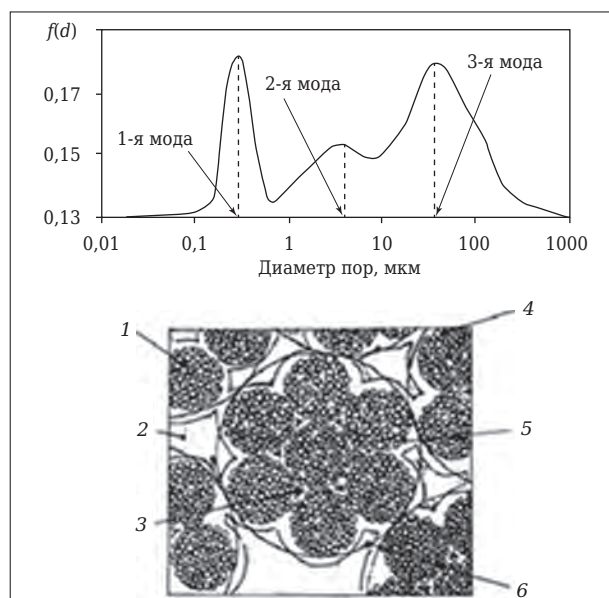


Рис. 1. Тримодальное распределение пор по размерам и соответствующая структура порошкового компакта: 1 — внутриагломератная пора; 2 — межагломератная пора 2-го порядка; 3 — межагломератная пора 1-го порядка; 4 — индивидуальная частица; 5 — агломерат 1-го порядка; 6 — агломерат 2-го порядка

внутри порошкового компакта, обозначаемых понятием «пора». Число экспериментальных методов, применяемых для получения распределений пор по размерам, невелико. В основном для этого используют адсорбционную и ртутную порометрию [1].

Визуальное рассмотрение распределения пор по размерам бывает полезно при сравнительном анализе качества формования различных порошковых компактов. Но более точную информацию дают его количественные характеристики. В первую очередь к ним относятся средний размер пор d_{cp} и величина, которая характеризует разброс пор по размерам, — стандартное отклонение σ (или связанная с ним нормированная величина коэффициента вариации $v = \sigma/d_{cp}$). Однако и этих характеристик недостаточно для исчерпывающего представления о структуре порового пространства порошкового компакта. Свойства порового пространства также характеризует форма этого распределения.

Многие распределения, особенно для компактов из порошков с крупными частицами, имеют форму с одним максимумом в районе среднего размера пор. Их называют мономодальными. Распределения пор по размерам для компактов из ультрадисперсных агломерированных порошков чаще всего имеют более одного максимума на дифференциальных кривых. Такие распределения называют много-

модальными. В порошковых компактах, обладающих многомодальным распределением пор, каждый пик (мода) отвечает своему элементу структуры. Например, в распределении, показанном на рис. 1, пик в области малых размеров соответствует самым мелким внутриагломератным порам. Пик с большим значением моды относится к более крупным порам между первичными агломератами, сложенными из индивидуальных частиц. Логично такие поры обозначить термином «межагломератные поры первого порядка». Поры, сложенными из агломератов первого порядка, соответственно имеют свое место в иерархии под названием межагломератных пор второго порядка и т. д. Многомодальные распределения служат удобным инструментом для оценки содержания в порошковом компакте различного вида пор.

Вернемся к характеристикам распределений пор по размеру, значимым для оценки неоднородности порового пространства порошкового компакта и являющимся критерием его качества. Для мономодальных распределений таким критерием является ширина распределения, характеризующая разброс пор по размерам. Однако использование этого критерия для оценки неоднородности порового пространства компактов с многомодальными распределениями проблематично. В ряде случаев ширина распределения может иметь значение одного порядка как для мономодального распределения, так и для сравниваемого многомодального. В этом случае большую информацию несет соотношение объемов внутриагломератных и межагломератных пор — соотношение площадей соответствующих пиков. Далее мы часто используем эту характеристику.

ПРИЧИНЫ НЕОДНОРОДНОСТИ УПАКОВКИ ЧАСТИЦ В ПОРОШКОВОМ КОМПАКТЕ

Эти причины разнообразны, однако их можно классифицировать по двум аспектам. Первый — причины, связанные с процессами формования порошковой заготовки, — технологические. И второй — это причины, обусловленные свойствами порошкового сырья, размером и морфологией частиц, гранулометрическим составом, содержанием в порошках многочастичных образований агломератов и свойствами этих образований. В технологии конструкционной керамики применяется много разнообразных способов формования порошковых компактов и их вариантов. Разработка и оптимизация технологических параметров для этих методов имеет своей целью получение как можно более плотной и однородной структуры пор в полу-

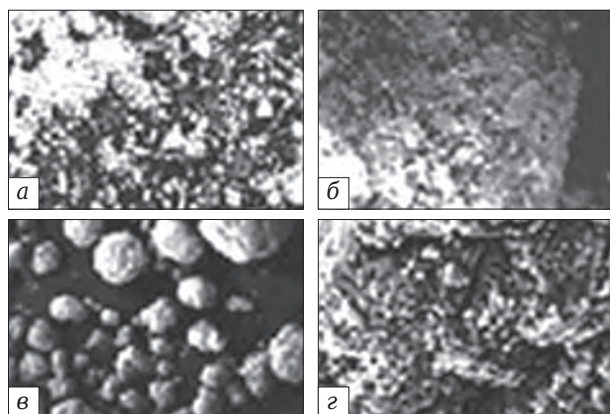


Рис. 2. Агломераты в субмикронных порошках ZrO_2 (а, б) и в субмикронных порошках Al_2O_3 (в, з) [2]: а — $\times 50$; б — $\times 5000$; в — $\times 100$; з — $\times 1000$

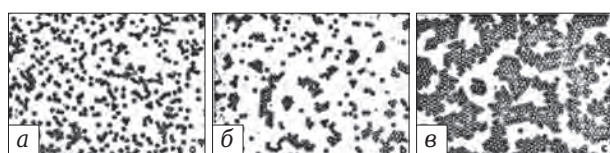


Рис. 3. Кластеризация полистиреновых сфер в водной среде в течение 5 (а), 10 (б) и 25 мин (в) [3]

чаемой порошковой заготовке. Мы не будем здесь останавливаться на исследованиях по технологическим методам оптимизации структуры порошкового компакта — они подробно освещены в публикациях по технологии керамики. Независимо от применяемого метода формования структура порошкового компакта всегда зависит от характеристик исходного порошкового сырья. Одна из основных характеристик, которые являются причиной неоднородности порового пространства, — степень агломерированности порошкового сырья, т. е. содержание в нем многочастичных образований — агломератов. На рис. 2 показаны снимки агломератов в субмикронных порошках [2]. Присутствие в сырье агломератов часто напрямую определяет неоднородность получаемого из них порошкового компакта. Для оценки спелости агломерированности порошкового сырья часто применяют так называемый фактор агломерации, представляющий собой отношение среднего размера агломератов к среднему размеру частиц.

Рассмотрим подробнее причины образования этих многочастичных образований. Уменьшение размера индивидуальных частиц приводит к качественным изменениям технологических свойств порошковой системы. Эти изменения обусловлены возрастанием ее общей поверхностной энергии. Мерой величины этой энергии в порошковой системе является удельная поверхность порошков. Высокий уро-

вень энергонасыщенности ультрадисперсных порошковых систем порождает в них физические процессы, которые не наблюдаются или слабо выражены в грубодисперсных средах. Одним из таких процессов является процесс самопроизвольного образования многочастичных кластеров из индивидуальных частиц — агломератов. Образование агломератов происходит под действием сил межмолекулярного взаимодействия (другое название ван-дер-ваальсовы силы). Ван-дер-ваальсовы силы имеют поверхностную природу и действуют между достаточно близко расположенными частицами. Радиус действия этих сил примерно 10 нм. Если в крупнозернистых порошках число контактов на единицу массы мало и для разрыва контакта бывает достаточно силы, обусловленной массой частицы (гравитационные силы), то в субмикронных порошках с высокой удельной поверхностью число контактов на единицу массы резко возрастает и массы частицы оказываются недостаточно для разделения контактирующих частиц. Идет так называемый процесс кластеризации частиц. На рис. 3 показана временная последовательность этого процесса [3], зафиксированная в водной суспензии монодисперсных полистиреновых сфер с помощью электронной микроскопии.

Кластеризация — процесс, происходящий не только в жидких суспензиях, но и в вакууме и в газовой атмосфере, например на воздухе. Активно протекающая кластеризация в суспензии неизбежно приводит к потере ее устойчивости. Различают агрегативную и седиментационную устойчивость дисперсных систем. Под агрегативной устойчивостью понимают способность дисперсных частиц в дисперсионной среде сопротивляться образованию многочастичных скоплений (кластеризации). Седиментационная устойчивость — это способность дисперсной фазы сопротивляться оседанию на дно сосуда под действием силы тяжести (седиментация). Эти два понятия тесно связаны. Образование многочастичных кластеров-агломератов (потеря агрегативной устойчивости) влечет за собой разделение дисперсоида на дисперсионную среду и дисперсную фазу, скапливающуюся в осадке (потеря седиментационной устойчивости). Структура осадка, который после последующего высушивания и других подготовительных операций превращается в порошковое сырье для производства керамики, находится в полной зависимости от степени агрегативной и седиментационной устойчивости жидкой суспензии. Плотные осадки получают из агрегативно устойчивых систем, тогда как осадки из

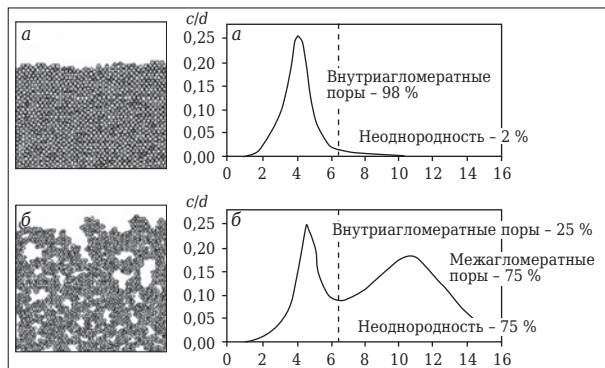


Рис. 4. Структура осадков и распределения в них пор по размерам: *а* — осадок из агрегативно устойчивой дисперсии; *б* — то же из агрегативно неустойчивой

агрегативно неустойчивых флокулированных систем имеют рыхлую неплотную упаковку частиц с большим количеством пустот. Такая структура осадка обусловлена содержанием в нем крупных межагломератных пор. Различия в структуре осадка из индивидуальных частиц и агломератов продемонстрированы на рис. 4.

После кластеризации частицы удерживаются между собой в основном силами межмолекулярного притяжения. Прочность связей между частицами в таких агломератах невысока. Для обозначения таких непрочных агломератных образований употребляют термин «мягкие» агломераты. Мягкие агломераты легко разделяются на индивидуальные частицы при повторном диспергировании порошков в жидкой среде или разрушаются при приложении механического усилия. Однако часто кластеризованные порошки подвергаются термообработке. Примером может служить термообработка высокодисперсных порошков аморфных гидроксидов различных соединений для перевода их в кристаллическое состояние. Температура фазовых превращений, для проведения которых аморфные осадки подвергают термообработке, как правило, достаточна для протекания начальной стадии спекания. При термообработке контакты между частицами в агломератах упрочняются за счет «припекания» частиц друг к другу. Таким образом, агломератная структура закрепляется. После термообработки агломераты приобретают прочность. Частично спеканные агломераты называют «твердыми». При механическом компактировании эти агломераты могут быть разрушены только при очень высоких давлениях. Применение помола для механического разрушения их на индивидуальные частицы часто бывает малоэффективным.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ И СТРУКТУРУ СПЕЧЕННОГО МАТЕРИАЛА

Исследования поровой структуры порошковых компактов насчитывают почти полувековую историю. Она связана с развитием и внедрением в производственную практику ультрадисперсных порошков с наноразмерными частицами. Особенно большую роль сыграло появление частично стабилизированной редкоземельными элементами керамики на базе диоксида циркония [4]. Такая керамика, обладая мелкозернистой структурой (средний размер зерна 0,25–0,8 мкм), показывает высокий предел прочности при изгибе (до 1500 МПа) и, что особенно привлекательно для конструктивных приложений, высокую трещиностойкость ($K_{Ic} = 7 \div 25 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$). Для получения таких характеристик используют порошки со средним размером частиц в наноразмерной области (30–50 нм).

Авторы статьи [4] работали с порошками частично стабилизированного ZrO_2 со средним размером частиц 12,5 нм. Эти порошки содержали довольно крупные агломераты. Их средний размер составлял 2,9 мкм (2900 нм). Фактор агломерации $2900 / 12,5 = 232$. Авторы попробовали экспериментально оценить влияние агломератов в исходных компактах на плотность спекленного материала. Отделение агломератов от индивидуальных частиц проводили центрифугированием водной суспензии. Компакты из индивидуальных частиц готовили осаждением на центрифуге из суспензии, содержащей отделенные индивидуальные частицы. Спеканию подвергали и осадок из агломератов (после отделения индивидуаль-

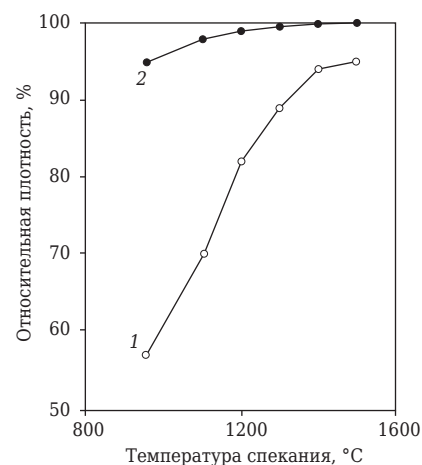


Рис. 5. Относительная плотность спекленных образцов порошков ZrO_2 (Y_2O_3) в функции температуры спекания: 1 — компакты из агломерированных порошков; 2 — то же из индивидуальных частиц [4]

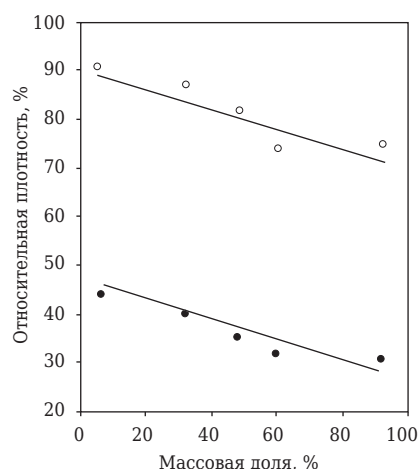


Рис. 6. Плотность исходных компактов из порошков α -Al₂O₃ (●) и соответствующая плотность спеченных образцов в функции содержания агломератов (○) [5]

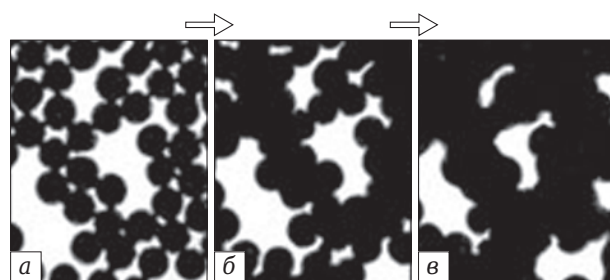


Рис. 7. Трансформация монослоя сферических стеклянных сфер в процессе спекания [6]: а — 1 мин; б — 2 мин; в — 5 мин

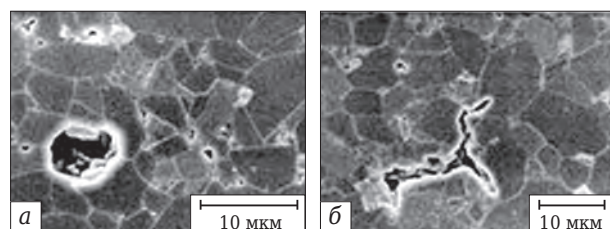


Рис. 8. Остаточные поры в материале, спеченном из агломерированных порошков Al₂O₃: а — сферическая высококоординированная пора; б — трещинообразная каверна [7]

ных частиц). Плотность спеченных образцов из индивидуальных и агломерированных частиц в функции температуры спекания показана на рис. 5. Компакты из индивидуальных частиц достигали 99 %-ной плотности уже при 1200 °С, а компакты из порошков, содержащих агломераты, не достигали полной плотности даже после спекания при 1500 °С.

Примерно в то же время были опубликованы подобные результаты [5] для порошков Al₂O₃. Авторы работали с двумя видами порошков из α -Al₂O₃. Одни порошки были незначительно агломерированы и содержали только

6 % частиц в агломератах, в других порошках в агломератах находилась подавляющая часть частиц — 92 %. Два вида порошков смешивали в различных соотношениях и изучали влияние содержания агломератов в порошках на плотность отформованных компактов и спеченного при 1550 °С из них материала (рис. 6). Увеличение содержания агломератов в порошковой смеси влечет за собой закономерное уменьшение плотности компактов как отпрессованных, так и спеченных.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

В работе [6] представлены результаты прямого наблюдения процессов, происходящих при спекании неоднородно упакованных компактов на микроуровне. Для этого спекание проводили в модельных монослоях сферических микрочастиц субмикронного размера. Такие модельные эксперименты позволяют визуально наблюдать изменение конфигурации частиц внутри порошкового компакта (рис. 7). При спекании монослоя первоначально наблюдается удаление низкокоординированных мелких пор в плотноупакованных внутренних областях скопления частиц — в агломератах. При этом объем межагломератных высококоординированных пор мало меняется. Стягивание крупных пор начинается, только когда низкокоординированные поры в плотноупакованных областях исчезают полностью. Если процесс закрытия низкокоординированных пор протекает с высокой интенсивностью, то для полного закрытия крупных пустот требуется в разы больший промежуток времени.

В работе [7] изучали морфологию остаточных пор в материале, спеченном из агломерированных порошков. Эти поры были классифицированы по двум морфологическим признакам: поры, близкие к правильной сферической форме (рис. 8, а), и трещинообразные каверны (рис. 8, б). Поры сферической формы остаются на месте высококоординированных межагломератных пор большого размера. Трещинообразные каверны образуются вследствие протекания процесса «local differential sintering» по зарубежной терминологии [8, 10] или эффекта «зонального обособления» по отечественной [9]. Снимки, показанные на рис. 9, иллюстрируют этот эффект при спекании монослоев моносферных частиц. С началом спекания (см. рис. 9, а) на противоположных берегах границы происходит усаживание локальных упорядоченных областей и в отсутствие хорошего контакта

между частицами таких соседних «разориентированных» областей пустое пространство между ними увеличивается с образованием явного дефекта — трещинообразной каверны (см. рис. 9, б).

В статье [11] данные о влиянии неоднородности порового пространства на его трансформацию при спекании получены методом ртутной порометрии на порошковых компактах из ультрадисперсных порошков ZrO_2 , частично стабилизированного Y_2O_3 . Они показаны на рис. 10. Компакты из агломерированных порошков готовили изостатическим прессованием. У компакта, полученного при невысоком давлении ($P = 4$ МПа), порограмма имеет явный тримодальный характер. Это указывает на то, что в нем реализован нередкий случай упаковки с фрактальной структурой порового пространства, в котором присутствуют межагломератные поры двух порядков. Самым мелким внутриагломератным порам соответствует едва заметный левый пик с модой в области малых радиусов (5–10 нм). Самый большой пик в средней области распределения с модальным радиусом порядка 50 нм относится к межагломератным порам первого порядка. Пик с модальным радиусом около 500 нм соответствует самым крупным межагломератным порам второго порядка, сложенным из агломератов первого. Уже при незначительном увеличении давления прессования самые крупные межагломератные поры второго порядка захлопываются (см. распределение пор при $P = 8$ МПа). Это означает, что агломератные образования второго порядка непрочны и поровое пространство между ними легко заполняется продуктами их разрушения, т. е. агломератами первого порядка из индивидуальных частиц. Модальный радиус пика, соответствующего межагломератным порам первого порядка, с ростом давления остается неизменным (~50 нм). Уплотнение межагломератных пор первого порядка начинается при достаточно заметном увеличении давления прессования (до $P = 95$ МПа). Модальный радиус соответствующего пика смещается в область малых размеров (~40 нм). Дальнейшее повышение давления прессования до 400 МПа приводит к дальнейшему уменьшению модального радиуса межагломератных пор первого порядка (до ~12 нм), однако и такого давления недостаточно, чтобы окончательно закрыть эти межагломератные поры.

На рис. 11 показаны данные по трансформации порового пространства для самого плотного образца ($P = 400$ МПа) при его спекании. С повышением температуры спекания

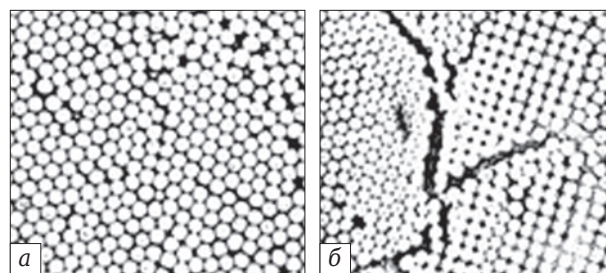


Рис. 9. Механизм образования трещинообразной каверны между соседними локальными областями в монослое частиц [10]

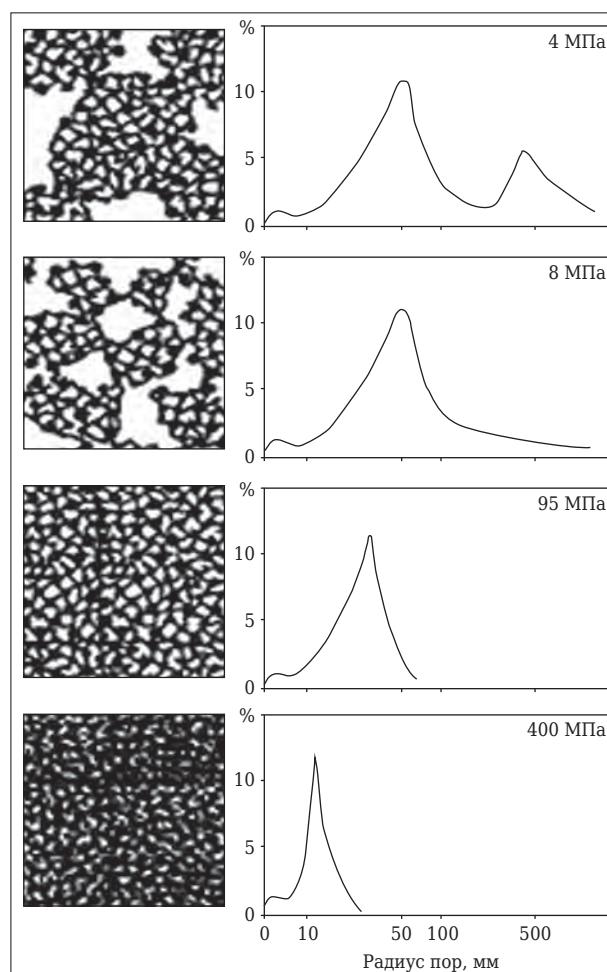


Рис. 10. Структура порошковых компактов с различной неоднородностью порового пространства; указана величина давления изостатического прессования [11]

внутриагломератная пористость (самый левый малозаметный пик) удаляется уже на начальном этапе спекания при 850 °С. В отличие от внутриагломератных пор межагломератные в обширной температурно-временной области процесса ведут себя совершенно противоположным образом. Их модальный радиус с повышением температуры спекания растет, а объем начинает снижаться только при 1125 °С. Такое поведение характерно для высококоординиро-

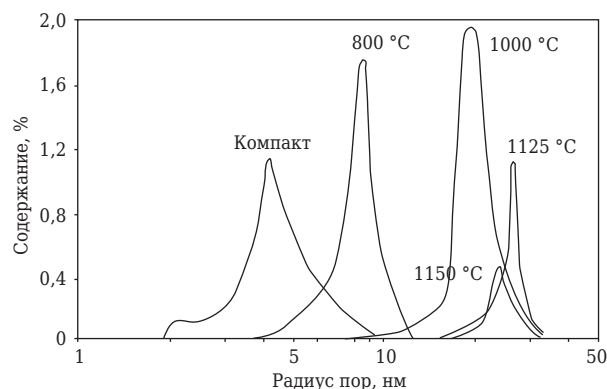


Рис. 11. Изменение поровой структуры порошкового компакта с межагломератными порами в функции температуры спекания [11]

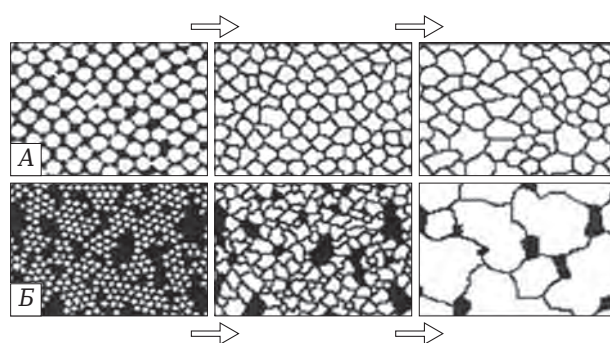


Рис. 12. Структурные изменения в порошковой заготовке при спекании: А — заготовка из индивидуальных частиц; В — заготовка из агломерированных порошков

ванных межагломератных пор и обусловлено термодинамическими причинами.

Представленная информация показывает, что характер трансформации порового пространства при спекании порошкового компакта с неоднородной структурой, обусловленной присутствием агломератов из ультрадисперсных порошков, существенно отличается от характера трансформации плотноупакованного компакта из тех же порошков без агломератов (рис. 12) [2]. На начальном этапе спекания, когда происходит удаление мелких низкокоординированных пор в объеме плотноупакованного компакта из индивидуальных частиц и во внутриагломератных областях компакта с агломератами, процесс уплотнения протекает по единому «сценарию». После закрытия

низкокоординированных пор, когда спекание в плотноупакованном компакте практически закончено, в компакте, содержащем крупные высококоординированные поры, процесс уплотнения только вступает в заключительную стадию. Это заметно отражается на скорости усаживания пор на заключительном этапе спекания. Количественные оценки снижения скорости уплотнения на заключительном этапе в неоднороднопористом компакте приведены в публикации [12].

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ И КИНЕТИКА УПЛОТНЕНИЯ ПРИ СПЕКАНИИ [12]

Для эксперимента использовали порошки частично стабилизированного ZrO_2 состава $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ (молярные доли) со средним размером индивидуальных частиц 38,4 нм. Порошки были сильно агломерированы. Компакты получали водным шликерным литьем. Они обладали невысокой плотностью (относительная плотность $\rho_{отн} = 24,6\%$), имели крайне рыхлую неоднородную структуру порового пространства. Для повышения однородности структуры часть компактов подвергали изостатическому обжатию при давлении 414 МПа. Таким способом удалось повысить их плотность примерно вдвое — $\rho_{отн} = 48,3\%$. Количественные характеристики порового пространства компактов, полученные ртутной порометрией, приведены в табл. 1. Неоднородность структуры компакта оценивали отношением объема межагломератных пор dV к общему объему пор V . Как видно из табл. 1, изостатическое обжатие вместе с существенным увеличением плотности заметно уменьшает неоднородность порового пространства — с 65,9 до 40,1%.

Компакты с разным уровнем неоднородности порового пространства использовали для изучения кинетики спекания. Спекание компактов проводили в высокотемпературном dilatометре. Результаты показаны на рис. 13 в виде температурных зависимостей относительного объема пор Z . Относительный объем пор Z представляет собой отношение объема пор в компакте в текущий момент спекания к исходному объему. Из представленных данных вид-

Таблица 1. Характеристики поровой структуры компактов, отлитых из исходных порошков и подвергнутых изостатическому обжатию

Давление, МПа	Относительная плотность, %	Средний диаметр пор, нм	Объем, $см^3/см^3$		$dV/V, \%$
			пор общий	межагломератных пор	
0	24,6	1055	0,757	0,499	65,9
414	48,3	583	0,523	0,210	40,1

но, что кинетика спекания компакта из агломерированных порошков и обжатых давлением существенно различается. В обоих случаях спекание начинается при температуре выше 600 °С и вплоть до 1100 °С уплотнение протекает с одинаковой скоростью. Затем скорость уплотнения агломерированного компакта начинает интенсивно падать. Замедление уплотнения агломерированного компакта выше 1100 °С связано с исчезновением внутриагломератной пористости, спекание которой определяет кинетику процесса на первом этапе.

Для определения кинетических параметров спекания дилатометрические кривые (см. рис. 13) линеаризовали в форме

$$\ln(-\ln Z) = \ln\left(-\frac{K_0}{a}\right) - \frac{Q}{RT}, \quad (1)$$

где K_0 и Q — кинетические параметры: K_0 — предэкспоненциальный множитель, Q — кажущаяся энергия активации; a — скорость подъема температуры; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Линеаризованные дилатометрические кривые показаны на рис. 14. У отлитого неоднороднопористого компакта имеются два температурных интервала, в которых скорость уплотнения различна: 600–1200 и 1200–1600 °С (см. рис. 14, а). В отличие от отлитого компакта скорость спекания отпрессованного компакта во всем температурном интервале спекания остается постоянной (см. рис. 14, б). Кинетические параметры процесса спекания приведены в табл. 2. У обоих компактов на начальном этапе спекания (600–1200 °С) кинетические параметры достаточно близки, что позволяет говорить об идентичности физического механизма спекания, действующего в этом температурном интервале. Выше 1200 °С скорость уплотнения для компакта из агломерированных порошков резко падает. При этом более чем в 2 раза понижается кажущаяся энергия активации. Величина предэкспоненциального множителя уменьшается в 660 раз. Эта величина является структурно-чувствительной характеристикой процесса спекания

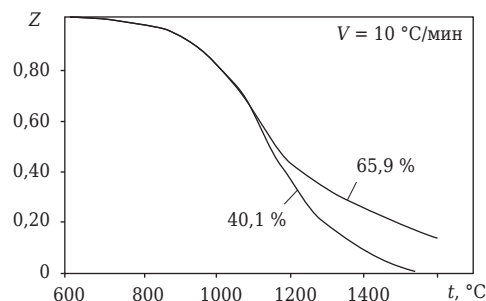


Рис. 13. Дилатометрические кривые спекания формовок с различной неоднородностью порового пространства (указана на кривых)

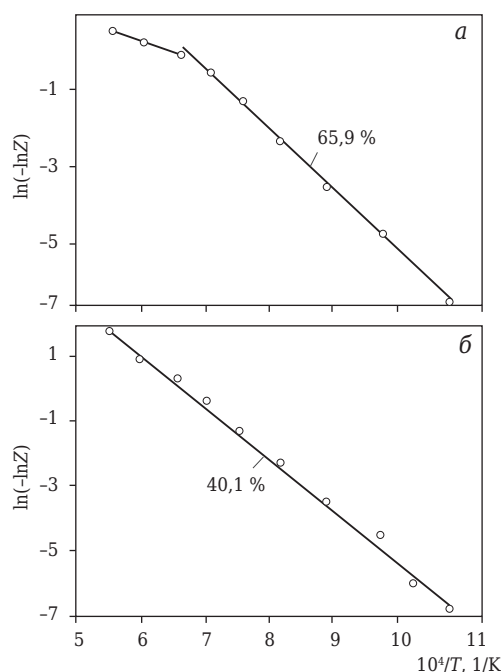


Рис. 14. Линеаризованные дилатометрические кривые спекания: а — отлитый компакт; б — отпрессованный компакт; неоднородность порового пространства указана на кривых

[13]. Ее снижение — следствие уменьшения плотности стоков для дефектов решетки при уменьшении площади межзеренных границ из-за собирательной рекристаллизации во внутриагломератных областях.

Используя кинетические параметры табл. 2, можно количественно оценить паде-

Таблица 2. Кинетические параметры процесса спекания

Неоднородность порового пространства, %	Температурный интервал, °С	Кажущаяся энергия активации Q , кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель K_0 , мин ⁻¹
<i>Отлитый компакт</i>			
65,9	600–1200	126,8	–264907
65,9	1200–1600	47,7	–416
<i>Отпрессованный компакт</i>			
40,1	600–1600	129,5	–320614

ние скорости уплотнения на заключительном (1200–1600 °С) участке спекания неоднороднопористого компакта. Выполненная оценка показала, что на заключительном этапе скорость уплотнения падает примерно на 3 порядка. Последнее показывает, что достижение полной плотности в неоднороднопористом компакте, содержащем крупные высококоординированные поры, в приемлемый для практической технологии промежуток времени весьма проблематично. На практике выход из такого положения ищут в повышении температуры спекания (снижении энергии активации), что неизбежно приводит к интенсивному росту зерна и, соответственно, к падению уровня механических характеристик материала.

ВЛИЯНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ НА РОСТ ЗЕРНА

Размер зерна в керамических материалах конструкционного назначения существенно влияет на их прочностные характеристики. Согласно классической теории рекристаллизации [14] процесс роста зерен в порошковом компакте стартует после достижения плотности, близкой к полной. Это означает, что размер зерна можно минимизировать, прекращая обжиг в момент достижения полной плотности. К сожалению, эта методика не дает сколько-нибудь приемлемого результата в технологии керамики из ультрадисперсных порошков. Причина проста — интенсивный рост зерен в компактах из агломерированных порошков начинается задолго до начала заключительной стадии спекания, когда плотность в локальных плотноупакованных областях (агломератах) приближается к полной. На этот эффект обратили внимание С. Greskovich и К. W. Lay [15], изучая спекание неплотных компактов из Al_2O_3 .

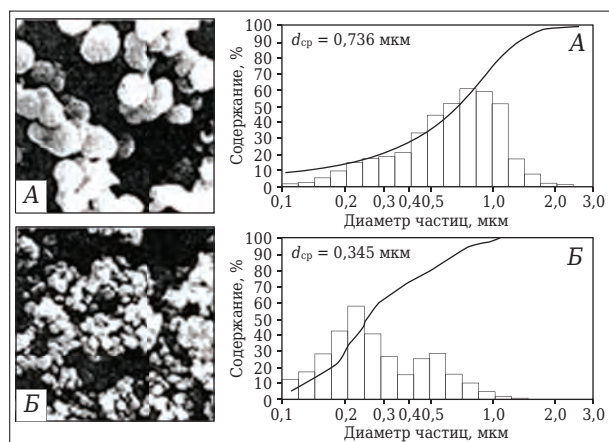


Рис. 15. Микрофотографии порошков TiO_2 и соответствующие распределения частиц по размерам [16]

Для получения более полной информации по этому вопросу провели эксперимент на двух видах порошков TiO_2 [16]. Порошки сильно различались по дисперсности (рис. 15). Крупные порошки (далее порошки А) имели размер индивидуальных частиц 0,768 мкм, мелкие (порошки В) — 0,198 мкм. В отличие от крупных порошков А мелкие порошки В были сильно агломерированы, о чем свидетельствует бимодальный характер их распределения по размерам. В этом распределении максимум первого пика соответствует среднему размеру индивидуальных частиц 0,20 мкм, максимум второго пика — среднему размеру агломератов около 0,50 мкм. Из порошков А и В одноосным прессованием формовали компакты. Компакты из крупных (неагломерированных) порошков имели более высокую относительную плотность (49 %) в сравнении с компактами из мелких агломерированных порошков (42 %). Представление о структуре порового пространства в отпрессованных компактах дают распределения пор по размерам, полученные ртутной порометрией (рис. 16). Неоднородность порошкового компакта характеризует относительное содержание крупных межагломератных пор. Если в компакте из крупных частиц (порошки А) содержание крупных межагломератных пор составляло 83,8 %, то в компактах из агломерированных мелких порошков В их доля была значительно выше — 97,8 %.

Для компактов из порошков А и В была выполнена серия часовых обжигов при 650, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С. Средний размер зерен определяли с использованием

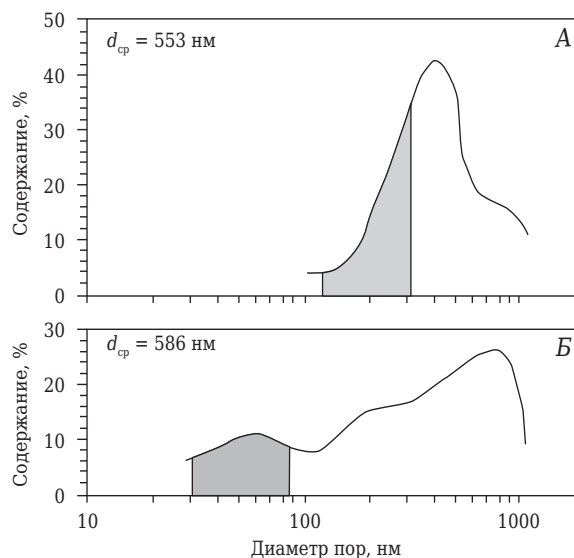


Рис. 16. Распределение пор по размерам в компактах из порошков TiO_2 А и В; заштрихованная область относится к внутриагломератным порам [16]

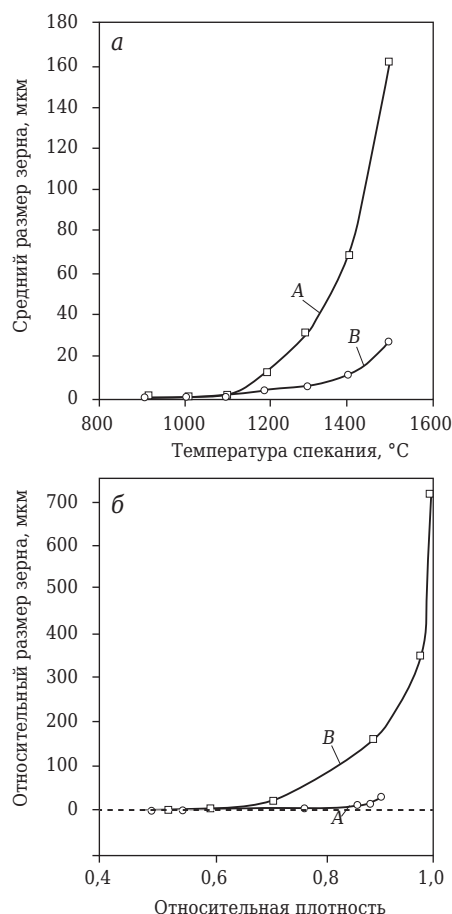


Рис. 17. Изменение размера зерна в порошковых компактах A и B в функции температуры спекания (a); относительный размер зерна в функции относительной плотности спеченного компакта (б)

ем увеличенных микрофотографий структуры. На рис. 17, а показана зависимость среднего размера зерна в функции температуры спекания. В компактах из обоих порошков интенсивный рост зерна начинается при 1100 °C. Во всем температурном диапазоне спекания средний размер зерна в материале из мелкодисперсных порошков B значительно превосходит эту величину для материала, спеченного из крупнозернистых порошков. На рис. 17, б эти данные представлены как зависимость относительного размера зерна (по отношению к среднему размеру индивидуальных частиц) в функции относительной плотности спеченного компакта. Из него видно еще одно существенное различие роста зерна в компактах с разной неоднородностью упаковки частиц. Если рост зерен в компактах с более однородной упаковкой (порошки A) начинается при достижении относительной плотности порядка 90 % (обычная кинетика роста зерен при спекании [14]), то в компактах из агломерированных порошков B он стартует уже на ранней стадии спекания

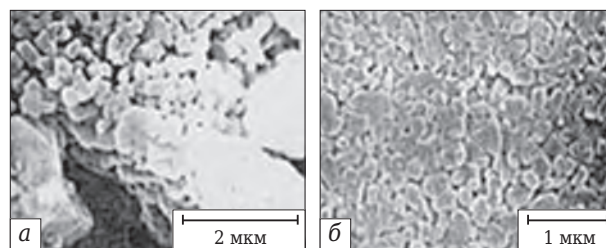


Рис. 18. Порошки Al₂O₃: а — в состоянии поставки; б — после отделения агломератов [13]

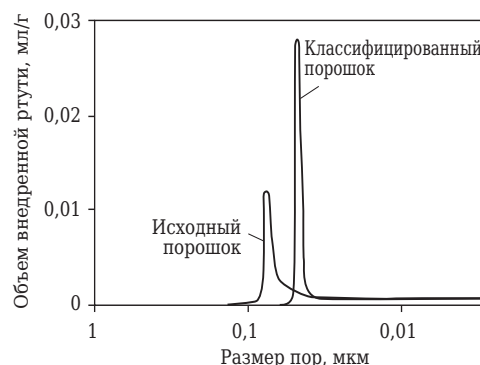


Рис. 19. Распределение пор по размерам для компактов из порошков Al₂O₃ в состоянии поставки и с отделенными агломератами [13]

(при относительной плотности ~60 %) и продолжается до полного уплотнения материала.

Неоднородность порового пространства компакта способствует не только росту зерна, но и формированию структуры с большим разбросом зерна по размерам. Своеобразное наследование — структура спеченного материала наследует структуру компакта. Это явственно продемонстрировано в работе [17]. Работа была выполнена на порошках Al₂O₃ коммерческой поставки. На рис. 18, а видно присутствие в порошке агломератов. Одну партию этого порошка использовали в состоянии поставки, другую — очистили от агломератов с применением центрифугирования (рис. 18, б).

Компакты получали фильтрацией под вакуумом (вакуумное шликерное литье). На рис. 19 показано распределение пор по размерам в компактах из исходных порошков и из порошков с отделенными агломератами. Распределение пор у компактов из очищенных от агломератов порошков имеет узкую ширину, а мода сдвинута в сторону меньших по размеру пор. Если ассоциировать ширину мономодального распределения пор в порошковом компакте со степенью однородности упаковки частиц в нем, то из представленных распределений следует вывод о неблагоприятном влиянии присутствия агломератов в порошках на эту величину. Неоднородность поровой структуры

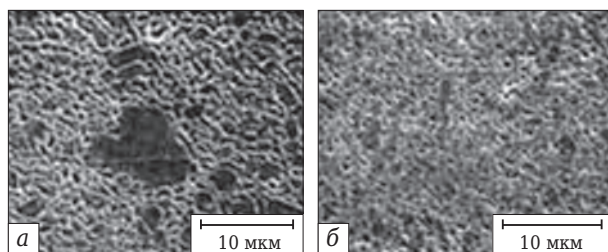


Рис. 20. Структура спеченного материала из порошков Al_2O_3 : а — исходные порошки; б — порошки с отделенными агломератами [13]

компакта из неклассифицированных порошков оказывает заметное негативное влияние и на структуру спеченного материала. Структура образца, полученного из исходных агломерированных порошков, крайне неоднородна (рис. 20, а). В материале присутствуют зерна, размер которых на порядок превосходит средний размер зерна. Однородная и мелкозернистая структура реализована в материале, полученном из порошков с отделенными агломератами (рис. 20, б).

Библиографический список

1. **Lowell, S.** Powders surface area and porosity / S. Lowell, J. E. Shields // London, New York : Chapman and Hall, 1984.
2. **Галахов, А. В.** Агломераты в нанопорошках и технология керамики / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 9. — С. 20–25.
3. **Onoda, J. Y.** Direct observation of two-dimensional, dynamical clustering and ordering with colloids / J. Y. Onoda // Physical review letters. — 1985. — Vol. 5, № 2. — P. 226–229.
4. **Hannink, R. H. J.** Transformation toughening in zirconia containing ceramics / R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle // J. Amer. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 83, № 3. — P. 994–997.
5. **Rodes, W. H.** Agglomerate and particle size effects on sintering yttria-stabilized zirconia / W. H. Rodes // J. Amer. Ceram. Soc. — 1981. — Vol. 64, № 1. — P. 19–22.
6. **Dynys, F. W.** Influence of aggregates on sintering / F. W. Dynys, J. W. Halloran // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 67, № 9. — P. 461–487.
7. **Exner, H. E.** Sintering and rearrangement during sintering of glass spheres / H. E. Exner, G. Petzow // Sintering and catalysis. — New York : Plenum press, 1976. — P. 279–293.
8. **Shinohara, N.** Morphological changes in process-related large pores of granular compacted and sintered alumina / N. Shinohara, M. Okumiya, T. Hotta [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 87, № 7. — P. 1633–1640.
9. **Бальшин, М. Ю.** Порошковое металловедение / М. Ю. Бальшин. — М. : Металлургиздат, 1948.

Информация, приведенная в части 1 обзора, свидетельствует о негативной роли присутствия многочастичных образований (агломератов) в исходном порошковом сырье. Их присутствие негативно отражается на однородности структуры отформованного из таких порошков компакта, приводит к замедлению кинетики спекания на заключительной его стадии и формированию неоднородной крупнозернистой структуры в спеченном материале. Казалось бы, имеется один путь устранения негативных эффектов, обусловленных присутствием агломератов, — подготовка порошкового сырья с целью его деагломерации. Однако в части 2 данного обзора будет показано, что это утверждение поспешно и не совсем верно. Имеется много методов оптимизации структуры порошкового компакта, в которых соответствующая организация агломератной структуры приводит к положительному результату.

(Продолжение следует)

10. **Liniger, E.** Packing and sintering of two-dimensional structures made from bimodal particle size distributions / E. Liniger, R. Raj // J. Amer. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70, № 11. — P. 843–849.
11. **Wan de Graaf, M. A. C. G.** Microstructure and sintering kinetics of highly reactive $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramics / M. A. C. G. wan de Graaf, J. H. H. Ter Maat, J. J. Burggraaf // Journal of Materials Science. — 1985. — Vol. 20. — P. 1407–1418.
12. **Галахов, А. В.** Распределение пор по размерам и формальный анализ кинетики спекания / А. В. Галахов, В. Я. Шевченко, Н. М. Жаворонков // Доклады АН СССР. — 1991. — Том 316, № 6. — С. 1444–1446.
13. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания / Я. Е. Гегузин. — М. : Наука, 1984.
14. **Горелик, С. С.** Рекристаллизация металлов и сплавов / С. С. Горелик, С. В. Добаткин, Л. Кануткина. — М. : МИСИС, 2005.
15. **Greskovich, C.** Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts / C. Greskovich, K. W. Lay // J. Amer. Ceram. Soc. — 1972. — Vol. 55, № 3. — P. 142–146.
16. **Галахов, А. В.** Рост зерна при спекании компактов из субмикронных порошков / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло, М. И. Яновская [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 1997. — № 4. — С. 18–22.
17. **Roosen, A.** Influence of various consolidation techniques on the green microstructure and sintering behavior of alumina powders / A. Roosen, H. K. Bowen // J. Amer. Ceram. Soc. — 1988. — Vol. 71, № 11. — P. 970–977. ■

Получено 14.03.14
© А. В. Галахов, 2014 г.