

УДК 666.3-492.2.046.4

СТРУКТУРА ПОРОШКОВОГО КОМПАКТА. Часть 3. Теоретический анализ процесса спекания в порошковых компактах с неоднородной пористостью*

Представлен обзор публикаций, посвященных теоретическому анализу процесса спекания порошкового компакта с учетом неоднородности упаковки частиц в нем. Применяемые для решения проблемы методы условно разделены на аналитические и численные. Показано, что для получения согласующихся с экспериментальными наблюдениями результатов более широкие возможности можно реализовать, используя численные методы в совокупности с компьютерным моделированием упаковок частиц. Приведены примеры реализации метода применительно к спеканию оксидных керамических материалов.

Ключевые слова: порошковый компакт, структура, неоднородность, спекание, численные методы.

ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ В РАМКАХ ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СПЕКАНИЯ

В основе физической теории спекания лежат представления о диффузионном массопереносе в ансамбле контактирующих частиц. Этот массоперенос обусловлен стремлением ансамбля контактирующих частиц порошкового компакта снизить свою поверхностную энергию. В качестве базовых аналитических зависимостей обычно используют уравнения, описывающие массоперенос в окрестности двух контактирующих частиц (рис. 16). Форма этих уравнений была предложена основоположниками теории Я. И. Френкелем [27] и G. C. Kuczinski [28]. Зависимость радиуса шейки контакта x от времени спекания t имеет вид [28]

$$x^2 = \gamma \delta D r / k T t, \quad (9)$$

где γ — поверхностная энергия; δ — размер атома (период решетки); D — коэффициент объемной диффузии мигрирующих атомов; r — радиус частиц.

Со времени первой публикации эти уравнения претерпели незначительные изменения,

* Окончание. Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 5 за 2014 г., часть 2 — в № 6 за 2014 г., начало части 3 — в № 9 за 2014 г.



А. В. Галахов
E-mail: aleksander.galakhov@yandex.ru

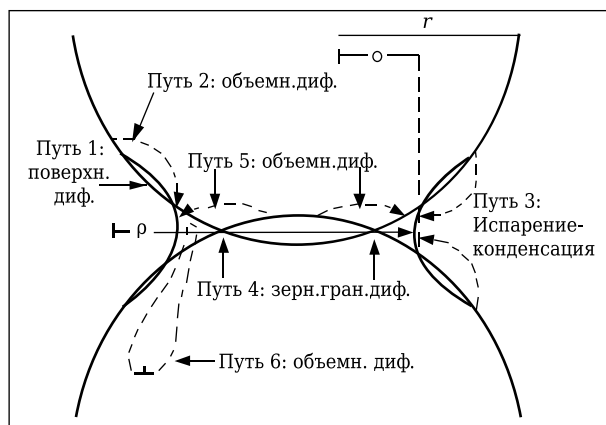


Рис. 16. Схема массопереноса в окрестности двух контактирующих частиц [29]

связанные только с геометрией диффузионного массопереноса [29]. Как правило, в этих моделях рассматривается полностью статичная конфигурация из двух частиц правильной формы, обычно описываемая аналитическими кривыми. Применение численной аппроксимации для описания формы контактирующих частиц позволяет распространить такой анализ на конфигурацию с частицами произвольной формы. Такой подход использован в работе [30]. На рис. 17 показаны геометрическая модель объекта, схема аппроксимации его формы и результаты расчетов. Спексающийся объект (см. рис. 17, а) представляет собой две соприкасающиеся частицы цилиндрической формы равного диаметра. Контур области активного массопереноса — межчастичной шейки — аппроксимируется линей-

ными элементами (см. рис. 17, б). Нормальное к контуру перемещение в его локальных точках контролируется зернограничной и поверхностной диффузией. В качестве базовых уравнений, описывающих перемещение контура, использовали уравнения, содержащие физические константы и геометрические характеристики объекта. Для зернограничного массопереноса

$$V_{gb} = (12D_{gb}\delta\gamma_{gb}\Omega)/(kTr^4), \quad (10)$$

где D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии; δ — толщина межчастичной границы; γ_{gb}

— удельная энергия границы; Ω — объем мигрирующего атома; r — радиус частиц.

Для поверхностного массопереноса использовали уравнение для перемещения контура в форме

$$V_s = (D_s\gamma_s a^4)/kT, \quad (11)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; a — размер мигрирующего атома; γ_s — удельная поверхностная энергия.

На рис. 17, в показаны результаты расчетов по модели [30]. Видно, что в процессе спекания непрерывно растет протяженность межчастичной границы. Первоначально сильно изогнутая форма контура шейки постепенно «выпрямляется», принимая в итоге форму, близкую к прямолинейной. Последнее не очень согласуется с известным положением, что для сохранения минимальной поверхностной энергии после объединения частиц в одну форма этой частицы должна стремиться к цилиндрической, т. е. должна иметь кривизну.

В публикации [30] и в других посвященных анализу спекания с привлечением физической модели использованы определяющие уравнения типов (9) и (10), в которых обязательно содержится радиус или диаметр рассматриваемых частиц. Для анализа спекания частиц произвольной формы такая характеристика имеет неопределенный смысл. Соответственно, и применение уравнений (9) и (10) при жестких ограничениях на геометрическую форму частиц для анализа спекания частиц произвольной формы проблематично. В работе [31] представлена более общая модель, имеющая перспективы для реализации с применением численных методов.

Геометрическая модель объекта и численная дискретизация формы частиц. Для простоты и наглядности изложения рассмотрим простейшую конфигурацию из двух соприкасающихся частиц формы, близкой к цилиндрической, в плоской постановке (рис. 18). Границы частиц представляют собой совокупность последовательно сочлененных элементов. Для аппроксимации формы частиц использовали функции, часто применяемые, например, в методе граничных элементов [32]:

$$\begin{aligned} x &= x_0 f_0 + dx_0 df_0 + x_1 f_1 + dx_1 df_1, \\ y &= y_0 f_0 + dy_0 df_0 + y_1 f_1 + dy_1 df_1, \end{aligned} \quad (12)$$

где x_0, y_0, x_1, y_1 — координаты начального (0) и конечного (1) узлов элемента; dx_0, dy_0, dx_1, dy_1 — производные координат в узлах 0 и 1; f_0, df_0, f_1, df_1 — функции формы и их производные. В аппроксимационных зависимостях (12) использовали кубические функции формы

$$\begin{cases} f_0 = \frac{1}{4}(\xi - 1)^2(\xi + 2), \\ df_0 = \frac{1}{4}(\xi - 1)^2(\xi + 1), \end{cases} \begin{cases} f_1 = \frac{1}{4}(\xi + 1)^2(\xi - 2), \\ df_1 = \frac{1}{4}(\xi + 1)^2(\xi - 1), \end{cases} \quad (13)$$

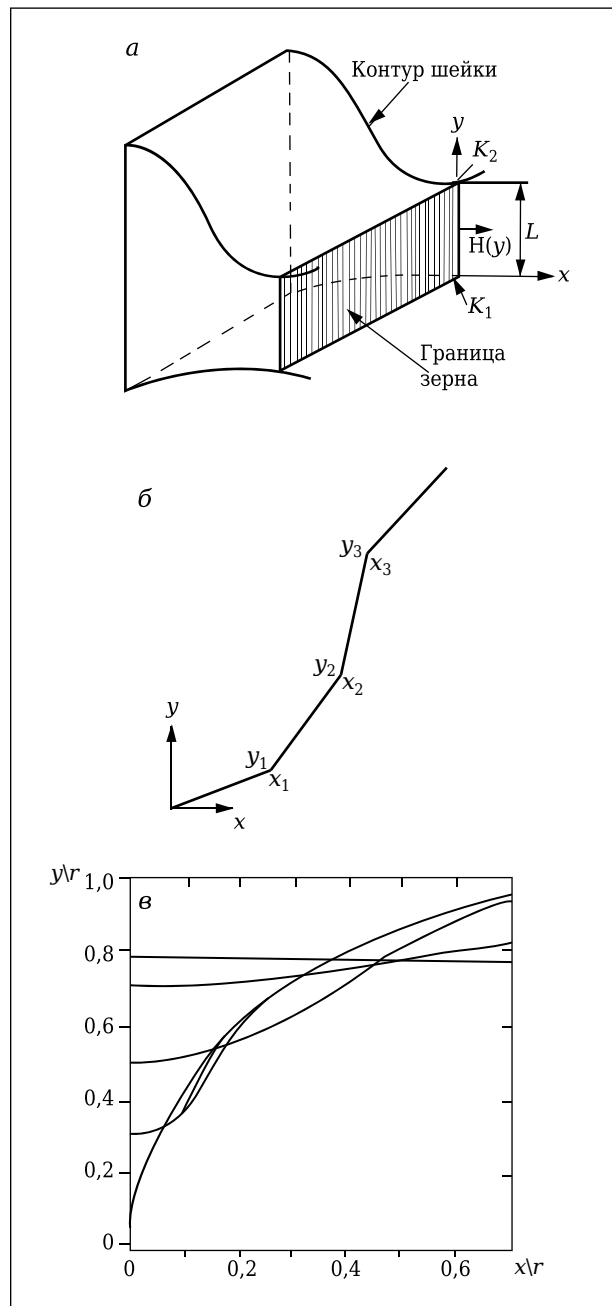


Рис. 17. Спекание двух частиц произвольной формы: а — геометрическая модель объекта; б — аппроксимация контура шейки линейными элементами; в — трансформация формы межчастичного перешейка при спекании [30]

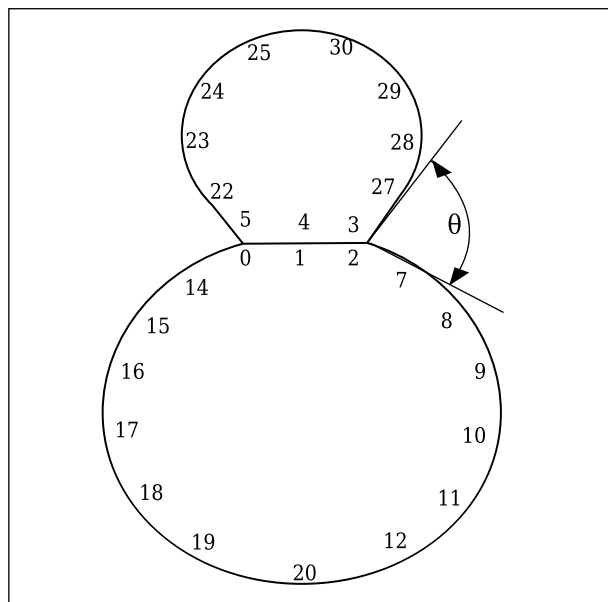


Рис. 18. Пример разбиения границ двух частиц на элементы: цифра — номер узла; θ — диэдральный угол

в которых ξ — локальная координата точки в элементе.

Функции с производными (наклонами) в узлах (12) и кубические функции формы (13) выбраны неслучайно. Они позволяют соблюсти непрерывность кривизны во внутренних узлах границ и обеспечить величину равновесного диэдрального угла θ в точках смыкания трех границ — стыках.

Базовые уравнения модели. Наиболее значимыми механизмами диффузионного массопереноса при спекании являются: 1 — зернограничный массоперенос, который контролируется диффузией по границе зерна; 2 — массоперенос по свободным поверхностям частиц, контролируемый поверхностной диффузией; 3 — массоперенос внутри контактирующих частиц, контролируемый объемной диффузией. В результате анализа, выполненного в [31] с привлечением уравнений диффузионного массопереноса, получены зависимости, описывающие перемещение контура соприкасающихся частиц для трех основных механизмов, перечисленных выше. Для массопереноса, контролируемого объемной диффузией, модуль скорости V_v нормального перемещения локальной точки границы представлен выражением

$$V_v = - \frac{D_v \Omega}{kT} \nabla P, \quad (14)$$

где D_v — коэффициент объемной диффузии; Ω — объем единицы носителя массы (вакансии); ∇P — градиент давления в точке тела частицы.

Для массопереноса, контролируемого поверхностной диффузией вдоль свободной границы частицы,

$$V_s = -\Omega^{2/3} \frac{2\gamma_s}{kT} D_s K, \quad (15)$$

где D_s — коэффициент поверхностной диффузии; γ_s — удельная поверхностная энергия границы; K — ее кривизна в рассматриваемой локальной точке.

Аналогичное по структуре уравнение получено для модуля скорости нормального перемещения локальной точки межчастичной границы V_{gb} :

$$V_{gb} = -\Omega^{2/3} \frac{2\gamma_{gb}}{kT} D_{gb} K, \quad (16)$$

где γ_{gb} — удельная поверхностная энергия межзеренной границы; D_{gb} — коэффициент зернограничной диффузии.

Решение получают в ряде последовательных шагов, применяя аппарат метода граничных элементов в совокупности с базовыми уравнениями (14)–(16). Решение на шаге представляет собой совокупность векторов скоростей узловых перемещений, нормальных к поверхности контура границы. Схема получения решения в шаге состоит из следующей последовательности.

Определение геометрии частиц упаковки, т. е. узловых наклонов для функций (12), аппроксимирующих геометрию элементов. Для объемного массопереноса эти величины определяются решением системы линейных уравнений, составленной из условия обеспечения гладкости контура частицы во внутренних узлах границы и необходимой величины диэдрального угла θ в стыках 0 и 2 (см. рис. 18). Для процессов, контролируемых зернограничной и поверхностной диффузией, перемещения в узлах вычисляются непосредственно по уравнениям (15) и (16). Смещение узлов в новые позиции осуществляется в соответствии с полученными скоростями перемещений с дальнейшим повторением временного шага. В ходе временного (пошагового) формоизменения изменяется суммарный объем частиц. На каждом шаге необходимо проводить корректировку решения в соответствии с очевидным условием — суммарный объем (площадь) частиц равен их исходному суммарному объему.

Модель позволяет рассмотреть отдельно ситуации, когда массоперенос осуществляется только объемной диффузией, только поверхностными механизмами диффузии и при их совместном действии. Термин «поверхностные» здесь трактуется как общий для обоих механизмов — поверхностной диффузии и зернограничной. Оценочные расчеты для этих вариантов показали, что скорость спекания (скорость сближения геометрических центров частиц) только для объемной диффузии примерно на 6 порядков ниже, чем при действии только поверхностных механизмов. То есть вклад механизма объемной диффузии в формоизменение частиц по сравне-

нию с поверхностными пренебрежимо мал. В связи с этим далее приведены результаты расчетов при действии только поверхностных механизмов массопереноса. На рис. 19 показан пример формоизменения при спекании пары частиц произвольной формы из Al_2O_3 , находящихся в контакте при 1600°C . Для расчетов использовали коэффициенты диффузии $D_v = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $\delta_s D_s = 1,29 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$, $\delta_{gb} D_{gb} = 1,0 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ [33], а также величину энергии свободной и межзеренной границы [34]. Значение диэдрального угла $\theta = 110^\circ$ [35].

«Виртуальный» процесс протекает подобно наблюдаемому экспериментально (см., например, [36]). В месте контакта формируется и растет межзеренная граница, вогнутая в сторону частицы меньшего размера. Форма частиц постепенно «выглаживается». Когда межзеренная граница достигает размера, сопоставимого с размером малой частицы, становится заметно перемещение этой границы в сторону центра ее кривизны с поглощением меньшей частицы, т. е. в системе протекает процесс рекристаллизации. Окончательное поглощение малой частицы происходит, когда энергии границы становится достаточно для скачкообразного согласования контактирующих кристаллических плоскостей (путем поворота их в полном объеме малой частицы). Критерием слияния частиц в модели (для изотропного материала) принято соотношение их объемов. Большая частица поглощает малую. Полное слияние происходит, когда соотношение их объемов (площадей) достигнет $100 : 1$. После поглощения происходит дальнейшее «округление» формы единой частицы.

Описанный выше (применительно к паре частиц) численный метод не содержит ограничений для распространения его на анализ спекания многочастичных конфигураций. В частности, он может быть использован для теоретического описания процесса спекания высококоординированных пор. Ранее (в разделе аналитические методы) с позиций термодинамики аналитическим путем было показано, что существует предельное значение координационного числа поры, после превышения которого усаживание поры становится энергетически невыгодным. На рис. 20 показан пример трансформации упаковок от исходной конфигурации к равновесной для 3- и 16-координированных пор, полученный расчетом [37]. Если для 3-координированной поры процесс спекания логически завершается заполнением межчастичного пространства (исчезновением поры), то для поры из 16 частиц процесс усаживания заканчивается, когда пора еще не закрыта. Имеется предельное значение координационного числа (пороговое координационное число), при достижении которого пора достигает равновесного состояния и процесс ее усаживания заканчивается. Величина этого порогового координационного числа чув-

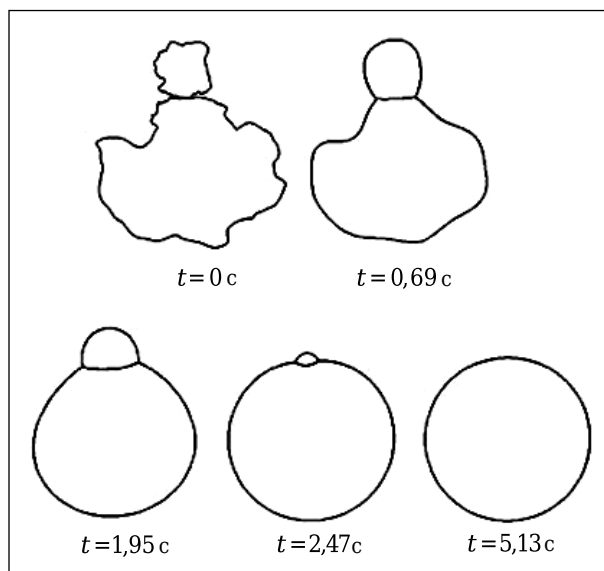


Рис. 19. Спекание двух частиц произвольной формы

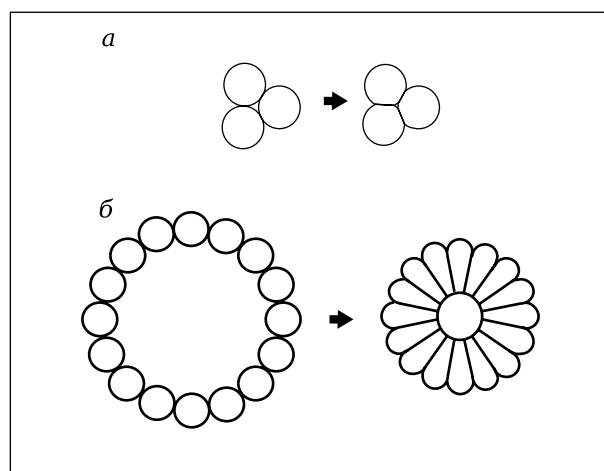


Рис. 20. Трансформация регулярных конфигураций частиц, образующих пору с координационным числом 3 (а) и 16 (б) [37]

ствительна к соотношению энергий свободной и межзеренной границы, т. е. к величине диэдрального угла. С ростом диэдрального угла (с увеличением энергии межзеренной границы) пороговое координационное число растет (рис. 21).

Анализ конкретных локальных конфигураций частиц дает ценную информацию о роли несовершенств упаковки частиц в процессе спекания. Однако использования этих зависимостей при анализе спекания, протекающего в полном размерном компакте, явно недостаточно. В этом плане большие возможности открывает применение полноразмерной модельной упаковки частиц. Прежде чем перейти к анализу процесса спекания с привлечением такой модели остановимся более подробно на методах построения и характеристиках модельных упаковок.

Упаковки частиц — объект интереса многих выдающихся ученых. В монографии [38], в которой рассмотрена история этого вопроса, упоминают-

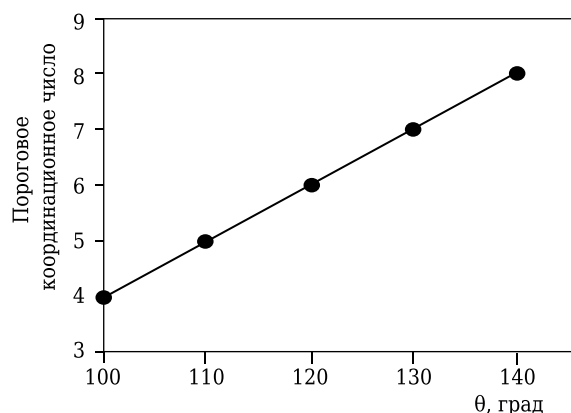


Рис. 21. Величина порогового координатного числа в функции диэдрального угла θ

ся известные имена Ньютона, Кеплера, Хальса, Бюффона, Кокстера, Гилберта. Результаты, полученные при изучении этой проблемы, с успехом используются в кристаллографии, механике грунтов, биологии, нефтяной химии, ядерной энергетике и во многих других разделах науки и техники. Упаковки частиц — объект весьма разноплановый. Бывают упаковки частиц правильной формы и случайной. Правильные упаковки (как трансляция элементарных правильных конфигураций) и упаковки, построенные по случайному алгоритму. Разнятся они и по способу их формирования, связям между частицами и т. п. Используемые алгоритмы построения упаковки из ансамбля частиц разнообразны. Выбор конкретного алгоритма продиктован соображениями удобства его численной реализации или наблюдаемым на практике процессом формирования структуры порошкового компакта. Наибольшей популярностью при построении упаковок пользуется так называемый «баллистический» алгоритм [39]. Эта схема моделирует «падение» частицы в контейнер с дальнейшим скатыванием под действием силы тяжести по уже упакованным. В данном алгоритме не учитывается упругое взаимодействие частиц при соударении «падающей» частицы с уже размещенной на упаковке. В формирование поровой структуры порошкового компакта заметный вклад вносит

степень агломерированности порошков. В статье [40] приведены результаты моделирования упаковок, содержащих многочастичные образования — агломераты. На первом этапе komponуется агломерат — кластер из индивидуальных частиц. На следующем этапе полученный агломерат упаковывается в контейнер по тому же баллистическому алгоритму, который применяется при генерации упаковок из индивидуальных частиц. «Баллистический» алгоритм можно использовать и для генерации упаковок, содержащих смесь агломератов и индивидуальных частиц. Некоторые упаковки показаны на рис. 22.

Модельные упаковки вместе с использованием численных методов являются хорошим инструментом для более полного изучения процесса спекания порошкового компакта, сформированного из большого количества случайных конфигураций частиц. Попытки реализации такого подхода представлены в работах [41–43]. Авторы статьи [41] провели анализ начальной стадии спекания с использованием двумерных упаковок частиц. Авторы изучали процесс спекания на двух видах упаковок, которые были условно разделены на «рыхлые» (рис. 23, а) и «плотные» (рис. 23, б). На упаковку накладывалась сетка из ячеек, образованных звеньями, соединяющими центры контактирующих частиц (рис. 24). Для описания скорости изменения размера звена было предложено эмпирическое соотношение

$$\frac{dL}{dt} = L^a \exp(bL - c), \quad (17)$$

где L — расстояние между центрами частиц; a , b , c — константы.

Перемещение центра каждой частицы в сетке вычислялось как сумма перемещений, определяемых соотношением (17), для совокупности частиц, окружающих выбранную. При этом не учитывалось формоизменение самих частиц. Процесс заканчивался при невысоких значениях их сближения и усаживания упаковки в целом. Таким образом, представленная модель описывает очень малый по продолжительности началь-

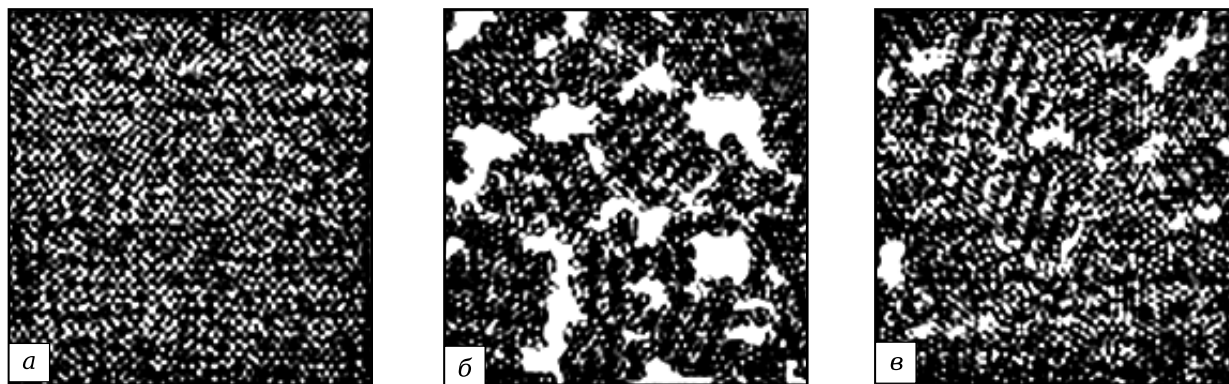


Рис. 22. Фрагменты модельных упаковок: а — упаковка из монодисперсных частиц; б — упаковка из агломератов; в — упаковка из бинарной смеси агломератов — частицы

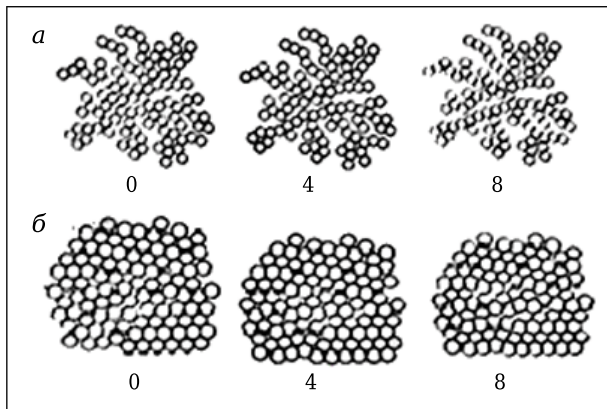


Рис. 23. Трансформация «плотной» (а) и «рыхлой» (б) упаковок частиц на начальной стадии спекания; под рисунками указана общая объемная усадка, % [41]

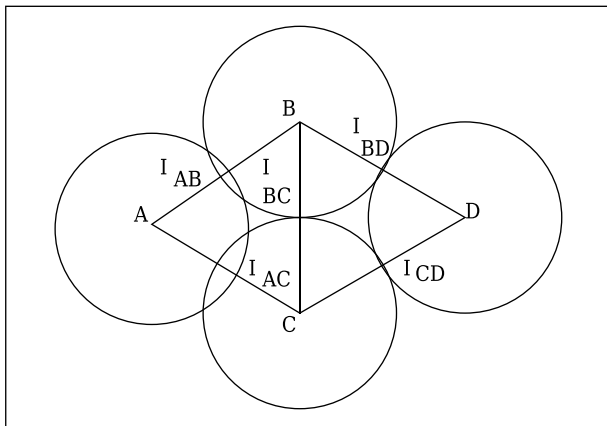


Рис. 24. Сетка для анализа перемещения контактирующих частиц [41]

ный этап спекания. Сопоставление средних усадок пар индивидуальных частиц и интегральной величины усадки для всего ансамбля показало заметное различие в поведении этой величины для плотноупакованного компакта и «рыхлого» (рис. 25). Если для «плотного» компакта кинетика интегрального уплотнения мало отличалась от таковой для пар индивидуальных частиц в соответствии с зависимостью (17), то усадка «рыхлого» компакта заметно отставала от усадки индивидуальных частиц. Эти данные еще раз свидетельствуют о сомнительности переноса результатов, полученных при анализе спекания локальной конкретной конфигурации частиц, на многочастичный ансамбль, представляющий собой модель реального порошкового компакта.

В работах [41–43], выполненных по описанной выше методике, использовали модельные упаковки из цилиндрических или сферических частиц, как правило, одного размера (монодисперсные ансамбли частиц). Анализ процесса проводили только на начальной стадии спекания, поскольку не учитывается формоизменение собственно частиц и, следовательно, конфигурация «усевшей» упаковки не соответствует

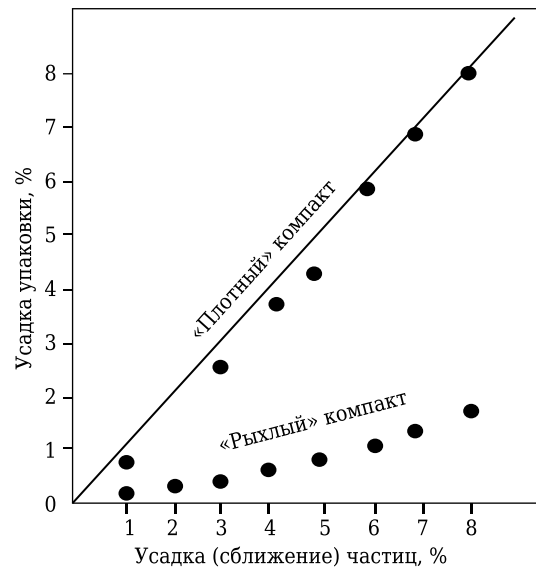


Рис. 25. Сопоставление усадки индивидуальных частиц (—) и компактов с разной исходной плотностью [41]

аналитическому аппарату, используемому для описания исходной конфигурации. Это накладывает серьезные ограничения на возможность распространения модели на весь временной диапазон спекания от начальной стадии до заключительной. Кроме того, такие модели принципиально не могут описывать структурные изменения в порошковом компакте, а именно рост зерна, который априори сопровождает процесс спекания. Ниже представлены решения некоторых из этих проблем с применением для анализа процесса спекания в полноразмерных упаковках частиц численного метода, который был использован выше для анализа спекания пары частиц произвольной формы и высококоординированных пор.

В качестве примера использования описанной модели ниже приведены результаты расчетов формоизменения упаковки из частиц произвольной формы. Исходная упаковка (рис. 26, $t = 0$) построена по баллистическому алгоритму из частиц случайной формы с логнормальным распределением по размеру. Характеристики ее следующие: средний эквивалентный (далее по тексту «эквивалентный» опускаем) размер частиц 1 мкм, ширина распределения частиц по размерам 22 %, среднее координационное число частиц 3,7, средний размер пор 0,5 мкм, ширина распределения пор 32 %, среднее координационное число пор 4, пористость 18,5 % (следует отметить, что далее характеристики распределений частиц (пор) по размерам относятся не к счетному распределению, а к объемному массовому), материал частиц — Al_2O_3 , температура спекания 1600 °С. Для определения скоростей в узловых точках границ использовали коэффициенты диффузии, приведенные ранее при анализе спекания двухчастичных конфигураций

частиц. Интервал пошаговой процедуры 30 с. Процесс заканчивали после закрытия последней поры упаковки.

Визуальная картина формоизменения упаковки в процессе спекания, показанная на рис. 26, позволяет дать качественное описание наблюдаемого процесса. На начальном этапе спекания формируются контактные межчастичные границы и происходит «выглаживание» формы частиц. Одновременно активно усаживаются поры малого размера с низкой координацией. Поры с высокой координацией (>5) в процессе уплотнения формовки подрастают в размере на фоне общего уплотнения упаковки. По мере развития собирательной рекристаллизации поры начинают снижать свою координацию. В первую очередь это наблюдается у низкокоординированных пор с координационным числом 3, которые, переходя в двухкоординированные, активно сжимаются и «схлопываются». В принципе, процесс рекристаллизации (если трактовать его как перераспределение массы частиц за счет перемещения межзеренных границ) начинается сразу, как только эти границы образуются. Однако рост среднего размера частиц начинается только в момент поглощения первого зерна соседним — начало собирательной рекристаллизации. Далее время первого поглощения частицы трактуется как время начала собирательной рекристаллизации t_p . Для представленной упаковки $t_p = 9,6$ мин. Если сравнить эту величину со временем окончания процесса спекания (время закрытия последней поры $t_z = 115$ мин), то можно отметить, что для упаковки с такими характеристиками собирательная рекристаллизация начинается уже на ранней стадии процесса уплотнения. Следует обратить внимание на тот факт, что в процессе формоизменения поры имеют возможность перемещаться внутри упаковки — такой процесс, наблюдаемый в реальных материалах, описан, например,

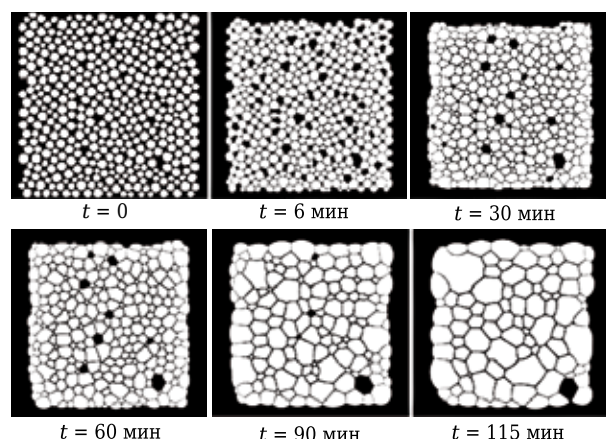


Рис. 26. Формоизменение упаковки из частиц случайной формы в процессе спекания

в публикации [3]. Это особенно значимо для пор с высокой координацией. В таких порах «вогнутая» к центру поры граница перемещается к центру, уменьшая ее объем, а «выпуклая», напротив, своим перемещением от центра расширяет поровое пространство. Суммарная совокупность перемещений вогнутых и выпуклых границ приводит к смещению поры как целого. Показательный пример можно наблюдать на рис. 26: расположенная в правой нижней части упаковки изначально 7-координированная крупная пора смещается к границе и, в конце концов достигая ее, теряет свой изолированный статус, переходя в разряд «открытых». А так как эта пора последняя, процесс завершается.

На рис. 27 показаны графики изменения относительной плотности и удельной поверхности упаковки в функции времени спекания. Зависимости не имеют никаких особенностей. Их характер аналогичен наблюдаемому экспериментально. Активный рост плотности (снижение удельной поверхности) сменяется пологим участком кривой на заключительной стадии. На рис. 28 показано изменение некоторых других характеристик упаковки в процессе спекания. На протяжении всего периода спекания отмечается непрерывное увеличение среднего размера частиц и пор (см. рис. 28, а). Одновременно растет разброс частиц и пор по размеру (см. рис. 28, б). При этом на начальном активном участке спекания заметно улучшение однородности структуры (уменьшение ширины распределения ча-

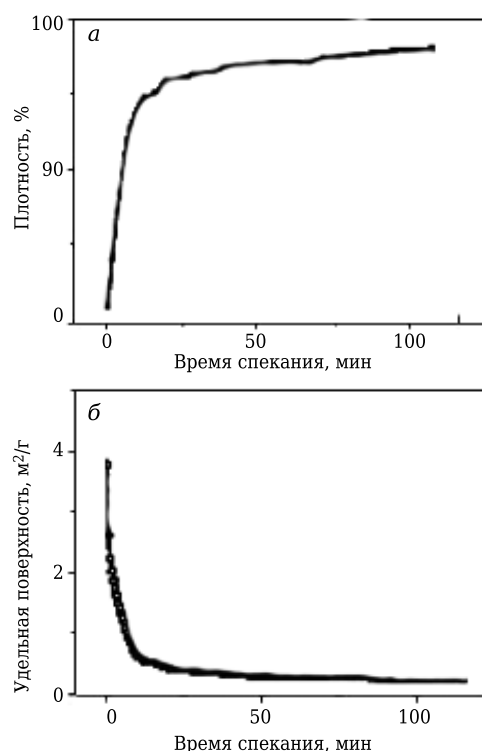


Рис. 27. Зависимости относительной плотности (а) и удельной поверхности упаковки (б) в функции времени спекания

стиц и пор по размерам). Однако с окончанием фазы интенсивного уплотнения начинается активная собирательная рекристаллизация, приводящая к монотонному росту размеров частиц (см. рис. 28, а) и неоднородности структуры (см. рис. 28, б); изменяется геометрия порового пространства (см. рис. 28, в). На начальном участке спекания, т. е. в период активного уплотнения, доля пор с высоким значением координационного числа активно возрастает — идет процесс «схлопывания» низкокоординированных пор. После достижения плотности, близкой к 100 %, рекристаллизация вступает в стадию, когда начинают объединяться частицы на границе пор,

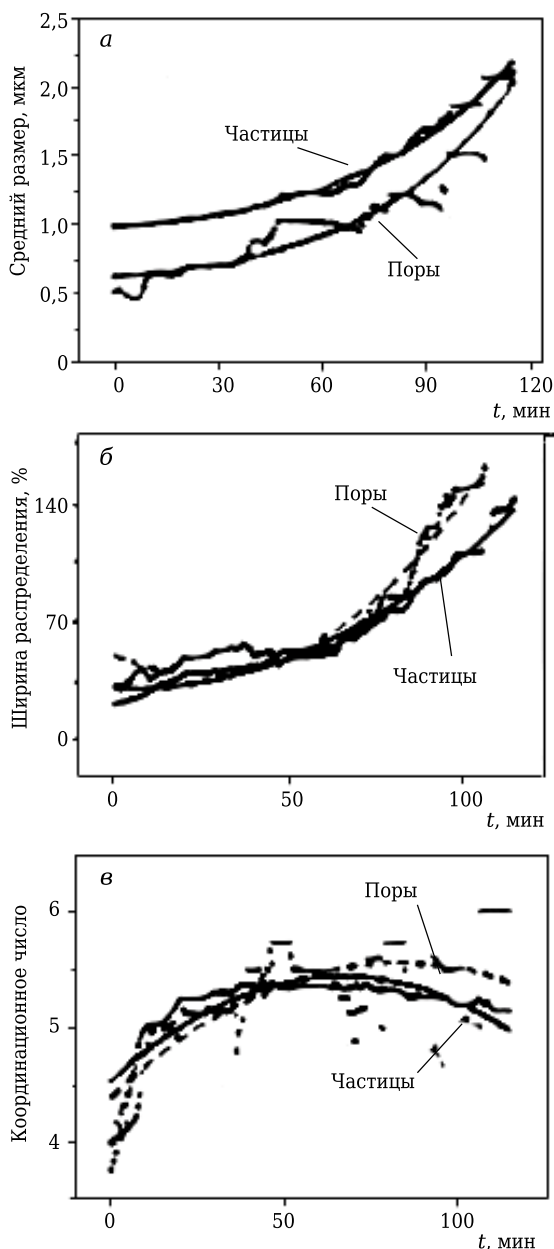


Рис. 28. Изменения характеристик упаковки в функции времени спекания: а — средний размер частиц и пор; б — ширина распределения частиц и пор; в — координационное число частиц и пор

снижая тем самым их координацию. Таким образом, в формировании структуры одновременно участвуют два параллельных процесса: процесс усаживания пор и процесс рекристаллизации. При этом вклад процессов усаживания и рекристаллизации существенно зависит от геометрии порового пространства и напрямую определяется показателем его неоднородности. Это убедительно продемонстрировали результаты виртуального спекания упаковок из частиц с разной шириной распределения (рис. 29) [44].

Спеканию при 1600°C подвергали упаковки из порошков Al_2O_3 с одинаковым средним размером частиц, но с разной шириной их распределения по размерам — 0, 16,5 и 38,2 % (см. рис. 29, верхний ряд). Если неоднородность упаковки частиц ассоциировать с шириной распределения в них пор, то увеличение разброса частиц по размерам обуславливает закономерное увеличение критерия неоднородности порового пространства в сформованном из них компакте — ширины распределения пор 4,2, 22,0 и 42,3 %. Увеличение неоднородности исходной заготовки также негативно отражается на кинетике уплотнения и структуре спеченного материала. На рис. 30 показаны некоторые характеристики спеченных упаковок в функции показателя неоднородности структуры компакта — ширины распределения пор. Вместе с ростом неоднородности исходной упаковки увеличивается продолжительность достижения ею полной плотности (время «схлопывания» последней поры, см. рис. 30, а). Вклад параллельных процессов усаживания и рекристаллизации можно количественно оценить долей времени до начала собирательной кристаллизации t_p в общем временном диапазоне спекания t_3 (см. рис. 30, б). Эта величина количественно характеризует временную задержку начала собирательной рекристаллизации. Увеличение ширины распределения частиц (неоднородности поровой структуры) приводит к более ранней активизации собирательной рекристаллизации. Для упаковки с максимально широким разбросом пор по размеру ($\sigma = 42,3\%$) процесс собирательной рекристаллизации стартует практически вместе с началом уплотнения. Как и следовало ожидать, это приводит к интенсивному росту зерна (см. рис. 30, в) и формированию в материале неоднородной крупнозернистой структуры (см. рис. 29, упаковка с $\sigma = 304\%$). В противоположность этому в материале с однородной максимально плотной упаковкой из монодисперсных частиц (см. рис. 29, упаковка с $\sigma = 4,2\%$) процесс рекристаллизации начинается с максимальной задержкой и к моменту достижения полной плотности не успевает развиваться до такой степени, чтобы произвести сильное огрубление структуры.

Приведенный выше пример анализа процесса спекания и формирования структуры спе-

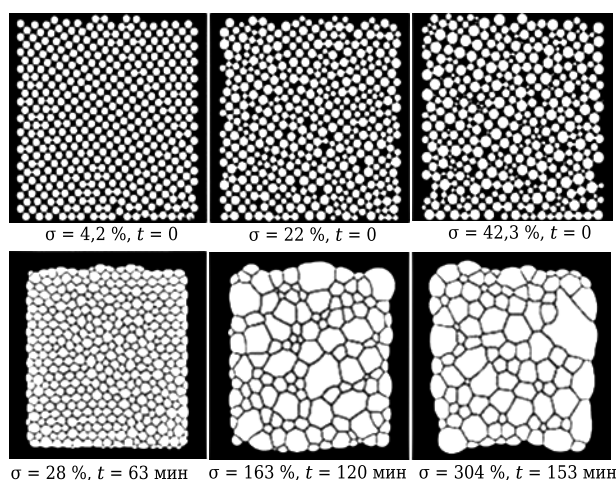


Рис. 29. Результаты виртуального спекания упаковок из порошков с различной шириной распределения; в верхнем ряду — исходные упаковки, в нижнем — соответствующие «спекенные» [44]

ченного материала показал перспективность использования численной модели [31] с привлечением упаковок частиц для прогнозирования результатов спекания. Особенно это значимо для агломерированных порошков с субмикронным размером частиц, применение которых в современной технологии конструкционной керамики занимает все большее место. Разумеется, анализ в рамках двумерной модели имеет свои ограничения. Однако распространение этого подхода на трехмерный случай не имеет принципиальных препятствий. С помощью этой методики представляется возможным проанализировать процесс спекания в упаковках, состоящих из агломерированных частиц. Метод построения таких упаковок описан в статье [40]. Имеется также возможность использовать этот подход для оптимизации термических режимов обжига путем учета температурной зависимости физических параметров в базовых уравнениях модели (14)–(16). Все эти возможности могут быть реализованы не только в плане изучения закономерностей спекания с учетом структуры порошкового компакта, но и в практической технологии путем создания на базе модели программных комплексов для проектирования и оптимизации технологии.

Библиографический список

27. **Френкель, Я. И.** Вязкое течение кристаллических тел под действием поверхностного натяжения / Я. И. Френкель // Физический журнал. — 1945. — Т. 9. — С. 385–391.
28. **Kuczinski, G. C.** Self-diffusion in sintering of metallic particles / G. C. Kuczinski // Trans. Amer. Inst. Mining. Met. Eng. — 1949. — Vol. 185. — P. 169–178.
29. **Ashby, M. F.** A first report on sintering diagrams / M. F. Ashby // Acta Metall. — 1974. — Vol. 22. — P. 278–289.

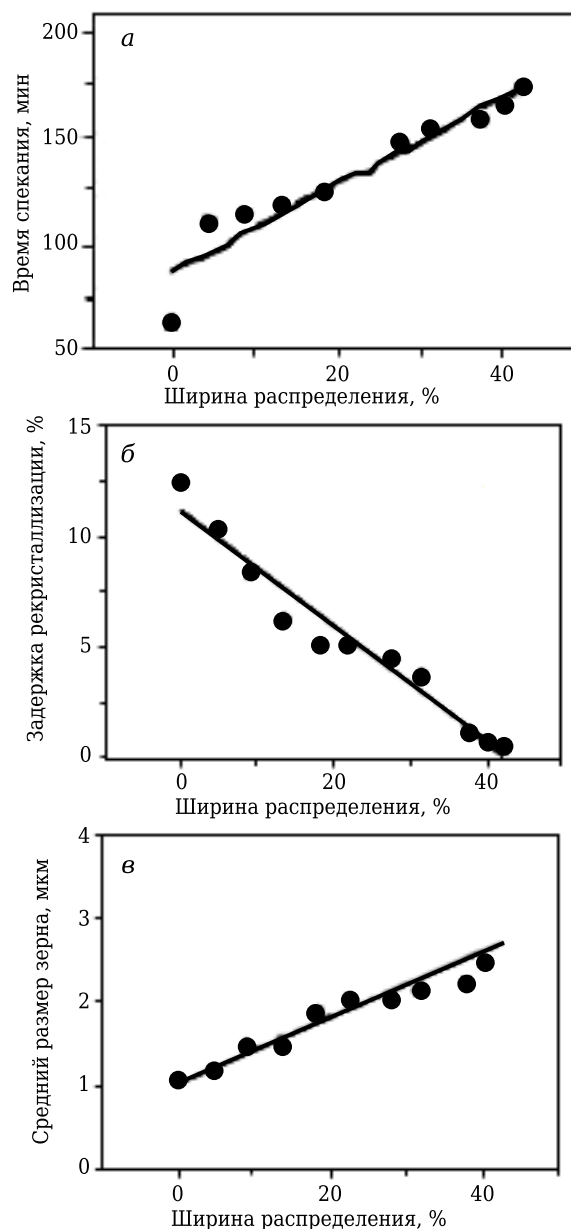


Рис. 30. Время спекания до полной плотности (а), временная задержка начала рекристаллизации (б) и средний размер зерна (в) в функции ширины распределения пор в исходном порошковом компакте

30. **Bross, P.** Computer Simulation Method of Sintering Processes / P. Bross, H. E. Exner // Acta Metallurgica. — 1979. — Vol. 27, № 8. — P. 1013–1020.
31. **Галахов, А. В.** Численный метод моделирования процесса спекания / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 5. — С. 30–37.
- Galakhov, A. V.** Numerical method for simulating sintering / A. V. Galakhov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2009. — Vol. 50, № 3. — P. 191–197.

32. **Бреббия, Н.** Применение метода граничных элементов / Н. Бреббия, С. Уорнер. — М.: Мир, 1982.
33. **Dynys, J. M.** Mechanisms of atom transport during initial stage sintering of Al_2O_3 / J. M. Dynys, R. V. Coble, W. S. Coblenz // Mater. Sci. Res. — 1979. — Vol. 13. — P. 391–404.
34. **Nicolopoulos, P.** Surface, grain-boundary and interfacial energies in Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Co}$ systems / P. Nicolopoulos // Mater. Sci. Res. — 1985. — Vol. 20. — P. 3993–4000.
35. **Handwerker, C. A.** Dihedral angles in magnesia and alumina / C. A. Handwerker, J. M. Dynys, R. M. Cannon, R. L. Coble // J. Amer. Ceram. Soc. — 1990. — Vol. 73. — P. 1371–1377.
36. **Easterling, K. E.** Electron microscopy study of stresses at contacts between sintered aluminum particles / K. E. Easterling // Int. J. Powd. Met. — 1971. — Vol. 7. — P. 29–37.
37. **Галахов, А. В.** Координационное число пор и спекание / А. В. Галахов // Новые огнеупоры. — 2010. — № 3. — С. 22–27.
38. **Chamberland, D. J.** The packing of particles / D. J. Chamberland, R. J. Graffold // in Handbook of powders technology. — Elsevier, N. Y. — 1987. — № 6.
39. **Tory, E. M.** Anisotropy in simulated random packing of equal spheres / E. M. Tory, N. A. Cochrane, S. R. Waddell // Nature. — 1968. — Vol. 220. — P. 1023–1024.
40. **Галахов, А. В.** Анализ агломерированных упаковок / А. В. Галахов, Е. В. Цибайло, Г. А. Фомина, Б. С. Мутин // Огнеупоры. — 1995. — № 4. — С. 14–17.
40. **Ross, J. W.** Computer simulation of sintering in powder compacts / J. W. Ross, W. A. Miller, G. C. Weatherly // Acta Metallurgica. — 1982. — Vol. 30. — P. 203–212.
42. **Leu, H. J.** A computer simulation method for particle sintering / H. J. Leu, T. Hare, R. O. Scattergood // Acta Metallurgica. — 1988. — Vol. 36, № 8. — P. 1977–1987.
43. **Jagota, A.** Micromechanical modeling of powder compacts—II. Truss formulation of discrete packings / A. Jagota, P. R. Dawson // Acta Metallurgica. — 1988. — Vol. 36, № 9. — P. 2563–2573.
44. **Галахов, А. В.** Распределение частиц по размерам и спекание. Численный анализ / А. В. Галахов // Российские нанотехнологии. — 2012. — № 1–2. — С. 117–125.■

Получено 17.07.14
© А. В. Галахов, 2014 г.



Ассоциация производителей и потребителей огнеупоров
“Санкт-Петербургский научно-технический центр”
Ассоциация “СПб НТЦ”

V Научно-практическая конференция Актуальные проблемы огнеупорного производства

30-31 октября 2014 г., Санкт-Петербург

Тематика конференции: огнеупорное сырье, современные технологии в производстве и эксплуатации огнеупоров, технологическое и лабораторное оборудование, подтверждение качества огнеупоров/независимая экспертиза, стандартизация и информационное обеспечение в области огнеупоров

190013, г. Санкт-Петербург, Загородный пр., д. 66, а/я 44
Т: (812) 310-42-00, ф: (812) 310-42-01 E-mail: asspbntc@nm.ru, refinfo@mail.ru, www.ogneupor-spb.ru