

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ТВЕРДОФАЗОВЫЙ СИНТЕЗ

Температурный интервал тепловой обработки в производстве технического камня делят на 3 области:

- Низкотемпературная область – до 1000 °С.
- - Область средних температур – 1000-1500 °С.
- - Высокотемпературная область – 1500-2000 °С.

Низкотемпературная область

- $t \leq 1000$ °С – происходят процессы термической диссоциации.
- Продукты термической диссоциации образуют своеобразные высокотемпературные псевдоморфозы по исходным природным минералам.
- Размер кристаллов < 1 мкм.
- Потери летучих порядка 50 %.
- Спекание отсутствует.
- Вещество (минерал) имеет высокую пористость и минимальную прочность.
- Тонкокристаллическая структура, неравновесный состав новообразований.
- Материал обладает наибольшей величиной свободной энергии, что обуславливает его высокую химическую и физическую активность
- Устойчивы к действию $t \leq 1000$ °С минералы: корунд, шпинель, циркон.

Среднетемпературная область

$t = 1000 - 1500 \text{ } ^\circ\text{C}$

- Высокоактивные продукты диссоциации подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, преимущественно в твердом состоянии.
- Движущая сила – уменьшение свободной энергии системы.
- Основные процессы: *спекание* и *рекристаллизация* (перекристаллизация).

Спекание – это сложный физико-химический процесс включающий массоперенос вещества путем диффузии частиц и вязкого течения твердого тела, приводящее к уплотнению и упрочнению материала.

Рекристаллизация – это зарождение и рост новых зерен.

Перекристаллизация – это рекристаллизация с участием газовой и жидкой фаз.

Коалиценция пор – собирательное укрупнение пор.

Результат процессов в этой области – образование поликристаллического материала с оптимальной пористостью и высокими механическими свойствами.

Элементы структуры данного материала: кристаллическая фазы, аморфная фаза, поры.

Высокотемпературная область

Процессы, происходящие в данной области при температурах 1500-2000 °С:

1. Завершаются структурные и фазовые изменения, происходящие в предыдущий период.
2. Энергия теплового движения частиц становится сопоставимой с энергией связи. Вещество переходит в термопластичное состояние. Может наблюдаться аномальный рост отдельных зерен кристаллов за счет соседей.
3. Диссоциация и возгонка легколетучих компонентов, что приводит к образованию вторичной пористости.

Все эти процессы в совокупности называются термическим старением материала, которое приводит к снижению его прочностных свойств.

Спекание

Это сложный физико-химический процесс, включающий массоперенос путем диффузии атомов (ионов, вакансий) и вязкого течения твердого тела, в результате чего происходит уплотнение и упрочнение обжигаемого материала.

Важно! Жидкая и газовая фаза оказывают большое влияние на процессы спекания.

Температура спекания: $T_{\text{спек}} \approx (0,6 \div 0,8)T_{\text{плавл}}$

Спекание представляет технологическую операцию – термическую обработку порошкообразного материала, сформованного полуфабриката.

Критерии процесса спекания (степень спекания):

- усадка;
- водопоглощение.

Спекание

Продукт спекания – керамическое тело, «черепок».

Физико-химические процессы при спекании:

- Рост кристаллов
- Синтез новых соединений
- Образование твердых растворов
- Полиморфные превращения
- Образование примесного расплава
- И др.

Спекание

Степень спекания:

1. По Маккензи: $\rho = \frac{\gamma}{D}$, где ρ – относительная плотность спекания;
 γ – кажущаяся объемная плотность;
 D – истинная плотность материала.

2. По С.Г. Тресвяжскому: $\epsilon_{\text{отн}} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$, где $\epsilon_{\text{отн}}$ – относительная пористость;
 ϵ_1 – истинная пористость образца до обжига
 ϵ_2 – то же после обжига.

3. По А.С. Бережному: $L = C_1 \frac{(F_1 - F_2)}{F_1} \cdot C_2 \frac{(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{\epsilon_1}$, где

F_1 и F_2 – показатели прочности до и после спекания;

ϵ_1 и ϵ_2 – истинная пористость до и после спекания;

C_1 и C_2 – константы;

L – показатель спекаемости.

Спекание

По Е.А. Гегузину процесс спекания можно разделить на 3 стадии:

1 стадия – локальное контактное припекание частиц и некоторое сближение их центров, частицы разобщены парами (I);

2 стадия – увеличение площади межчастичных контактов и формирование пористого тела, резкое сближение центров частиц и уменьшение их поверхности (II);

3 стадия – интенсивное уменьшение пористости, уменьшение числа и объема пор, формирование плотного и прочного керамического черепка. Структура приобретает вид кристаллического сростка с дискретными внутрикристаллитными и межкристаллитными порами.

Спекание

Различают твердофазное и жидкостное спекание.

Твердофазное – при изготовлении специальной керамики из химически чистого сырья.

В большинстве силикатных материалов спекание имеет **смешанный** характер, то есть осуществляется в основном в твердой фазе при существенной роли жидкой и газовой фаз.

На последней стадии спекания непрерывной фазой является твердое кристаллическое вещество

В процессе выдержки при определенной температуре:

1. Рост кристаллов
2. Снижение пористости или укрупнение пор.

Спекание

Жидкофазное спекание. – фарфор, фаянс, алюмосиликатные огнеупоры

Стадии:

1 – образуется 5-10 % расплава. Между частицами образуются мениски. За счет стягивающей капиллярной силы происходит уплотнение частиц. На данном этапе – механизм мягкого уплотнения.

2 – расплавление тонкодисперсных частиц и кристаллизация новообразований на поверхности более крупных не растворившихся частиц. Механизм – растворение – осаждение.

3 – кристаллизация последних капель расплава и формирование кристаллического сростка.

Для интенсификации процессов твердофазного спекания в шихту добавляют минерализаторы – легкоплавкие компоненты, снижающие температуру спекания.

Рекристаллизация

- Первичная
- Собираетельная
- Вторичная

Первичная рекристаллизация (рекристаллизация обработки) происходит при нагревании только пластически деформированных материалов. Движущая сила – остаточная энергия деформированных структур, то есть избыточная свободная энергия дефектной структуры, носящей следы пластической деформации.

Характерна для деформированных металлов при термической обработке.

Неметаллические неорганические материалы, имеющие структуру типа $NaCl$, CaF_2 , MgO и другие, обнаруживают некоторую степень пластической деформации – возможна первичная рекристаллизация.

Механизм – зародыши зерен (кристаллов) образуются в наиболее деформированных и искаженных элементах структуры материала (границы кристаллов, линии скольжения, двойникования и др.)

Границы зародышей новых кристаллов скачкообразно перемещаются. Скорость перемещения границ равна скорости диффузии.

Рекристаллизация

Параллельно может протекать конкурирующий процесс – **полигонизация**.

Полигонизация – это образование полигональной (многоугольной) субструктуры в изогнутом кристалле в процессе термической обработке.

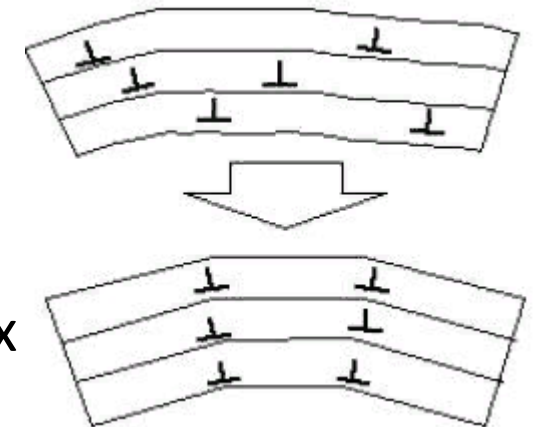
$$T_{\text{полигонизации}} < T_{\text{первичной кристаллизации}}$$

! Обязательное условие – наличие деформации изгиба.

Процесс заключается в образовании полигональной субструктуры вследствие упорядоченного выстраивания краевых дислокаций с образованием малоугловых границ.

При нагревании:

- Аннигиляция дислокаций. Разноименные дислокации начинают двигаться друг к другу в результате образуется нормальная кристаллографическая плоскость.
- Одноименные дислокации начинают двигаться и выстраиваться совмещаясь друг с другом, следовательно, образуются границы новых зерен (малоугловые границы).



Собирательная рекристаллизация

Это термически активируемый процесс роста кристаллов за счет соседей в поликристаллическом материале.

В результате происходит выравнивание размеров зерен.

Движущая сила – уменьшение свободной энергии за счет снижения поверхности межкристаллических границ в поликристаллическом материале.

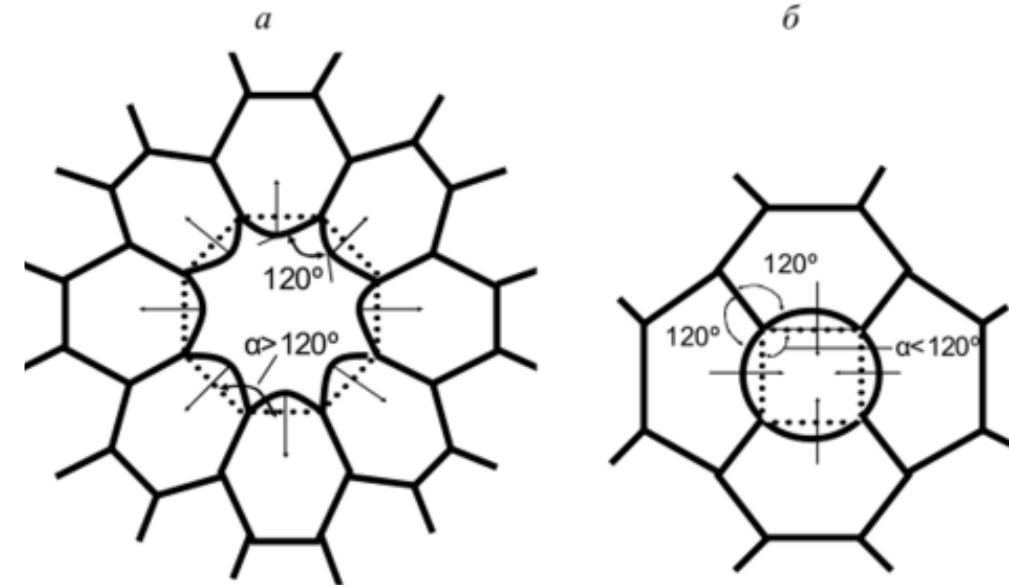
Необходимые условия :

1. Непрямолинейность границ
2. Различная кривизна границ исходных кристаллов.

Собирательная рекристаллизация

Механизм.

Рост зерен за счет соседей происходит в направлении к центру кривизны. При вогнутой поверхности энергия имеет меньшее значение, чем при выпуклой, что приводит к перемещению криволинейности границы смежных зерен в направлении к центру кривизны.



Вогнутые границы у зерна с числом сторон больше шести (б) и выпуклые границы у зерна с числом сторон меньше шести (а) Стрелками показано направление миграции границ (С. С. Горелик и др.)

Собирательная рекристаллизация

Механизм.

Рост зерен за счет соседей происходит в направлении к центру кривизны. При вогнутой поверхности энергия имеет меньшее значение, чем при выпуклой, что приводит к перемещению криволинейности границы смежных зерен в направлении к центру кривизны.

Прямолинейные границы до определенного времени остаются в стабильном состоянии.

В идеальной случае формируется однородная правильная полигонально-зернистая полиэдрическая структура спеченного тела:

- Зерна имеют гексагональную форму
- Границы прямолинейны
- Углы между границами 120° (на практике редко).

На развитие собирательной рекристаллизации влияют поры и пористость.

Вторичная рекристаллизация

При длительной высокотемпературной выдержке или при температуре выше 1500-2000 °С происходит процесс аномального роста отдельных зерен за счет соседей.

Процесс идет по принципу геометрического отбора в связи с различием в кривизне границ кристаллов, неравномерным распределением примесей, включений, пор (подобно механизму собирательной рекристаллизации).

! Результат: крупнокристаллическая неравномерно-зернистая структура.



Термическое старение



Снижение прочности и ухудшение физико-химических свойств

Изменение пористой структуры материала

Поры – важный элемент строения искусственных материалов.

Текстура керамики оценивается количественным соотношением твердой фазы (кристаллические сростки, застывшая аморфная фаза) и пор.

Важными **характеристиками пор** являются:

- Форма
- Размер
- Характер распределения

Виды пористости:

- Истинная (общая)
 - Открытая
 - Закрытая
 - Канальная
 - Тупиковая.

Изменение пористой структуры материала

При получении технического камня выделяют **первичную и вторичную пористость**.

Первичная пористая структура материалов возникает на стадии формования керамического сырца.

Виды пор:

- Межзерновая
- Внутризерновая
- Трещины прессования
- Трещины сушки

Материал (керамический сырец) имеет **непрерывно-пористую текстуру**, твердые частицы имеют спорадические локальные контакты.

Изменение пористой структуры материала

Вторичная пористая структура образуется в процессе обжига.

*Непрерывно-пористая
структура*



*Дискретно-пористая
структура*

В дискретно-пористой структуре поры в твердой матрице расположены локально, они изолированные и представляют собой включения в твердой матрице.

Имеет место два взаимобратных процесса – коалесценция пор и аннигиляция пор (затягивание, уничтожение).

При коалесценции объем пор неизменен.

При затягивании, залечивании пор – объем пор уменьшается, растет пикнометрическая плотность.

Изменение пористой структуры материала

Коалесценция пор – это процесс объединения мелких пор в крупные, осуществляется за счет диффузии или вязкого течения (в зависимости от агрегатного состояния конденсированных фаз).

По Стрелову К.К. критический размер пор - $\approx 1 \cdot 10^{-5}$ см:

Если $d_{\text{пор}} > 1 \cdot 10^{-5}$ см – собирательное укрупнение пор – коалесценция

$d_{\text{пор}} < 1 \cdot 10^{-5}$ см – постепенное поглощение поры матрицей – затягивание

Кинетика диффузионной коалесценции пор описывается уравнением

$$R = k \cdot \tau^{1/3},$$

Где R – размер растущей поры

k – коэффициент, зависящий от природы материала и температуры

τ – время.

Изменение пористой структуры материала

Механизм затягивания изолированных пор зависит от их диаметра и размеров кристаллов матрицы:

а) диаметр поры значительно превышает размеры структурных элементов – залечивание поры с помощью диффузионно-вязкого течения вещества матрицы в полость поры.

б) диаметр поры меньше элементов матрицы – диффузионное растворение поры в кристалле.

в) размер пор и кристаллов соизмеримы, поры располагаются на межзерновых границах – исчезновение пор путем стока вакансий на границы.

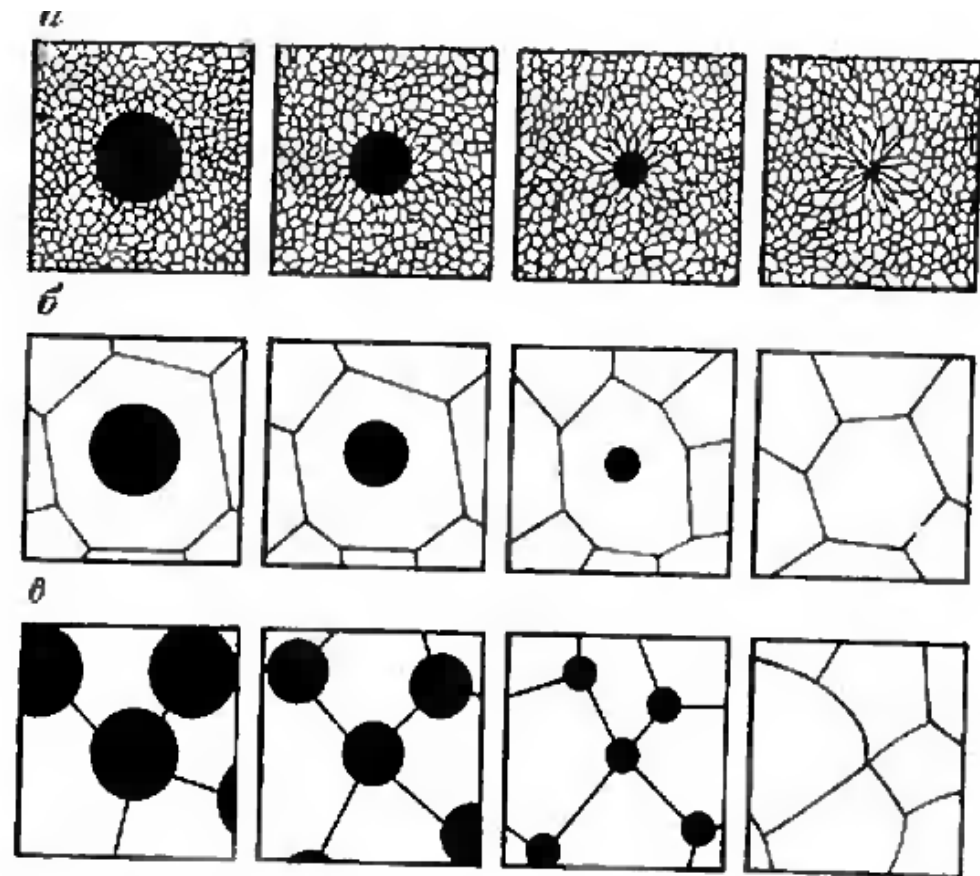


Рис. 8. Схема залечивания (исчезновения) изолированной поры (при различном соотношении относительных размеров пор и кристаллов матрицы), по Я. Е. Гегузину

Изменение пористой структуры материала

Форма пор (коалесцентных) зависит от механизма их роста и степени приближения системы к равновесию.

Если пора возникла **по диффузионному механизму** (равновесная пора) – она имеет кристаллографическую **правильную форму**, повторяющую форму (элементы симметрии) окружающих кристаллов. Такие поры называют **отрицательными кристаллами**.

Если пора возникла по **механизму вязкого течения** – пора имеет **сфероидальную форму** (материалы аморфной структуры – стекло, кристаллические материалы с большим содержанием стеклофазы). Пеностекло, фарфор и др.

Фильм про спекание: https://vk.com/video-181194097_456239118

Последовательность структурно-фазовых превращений природных минералов и горных пород при нагревании

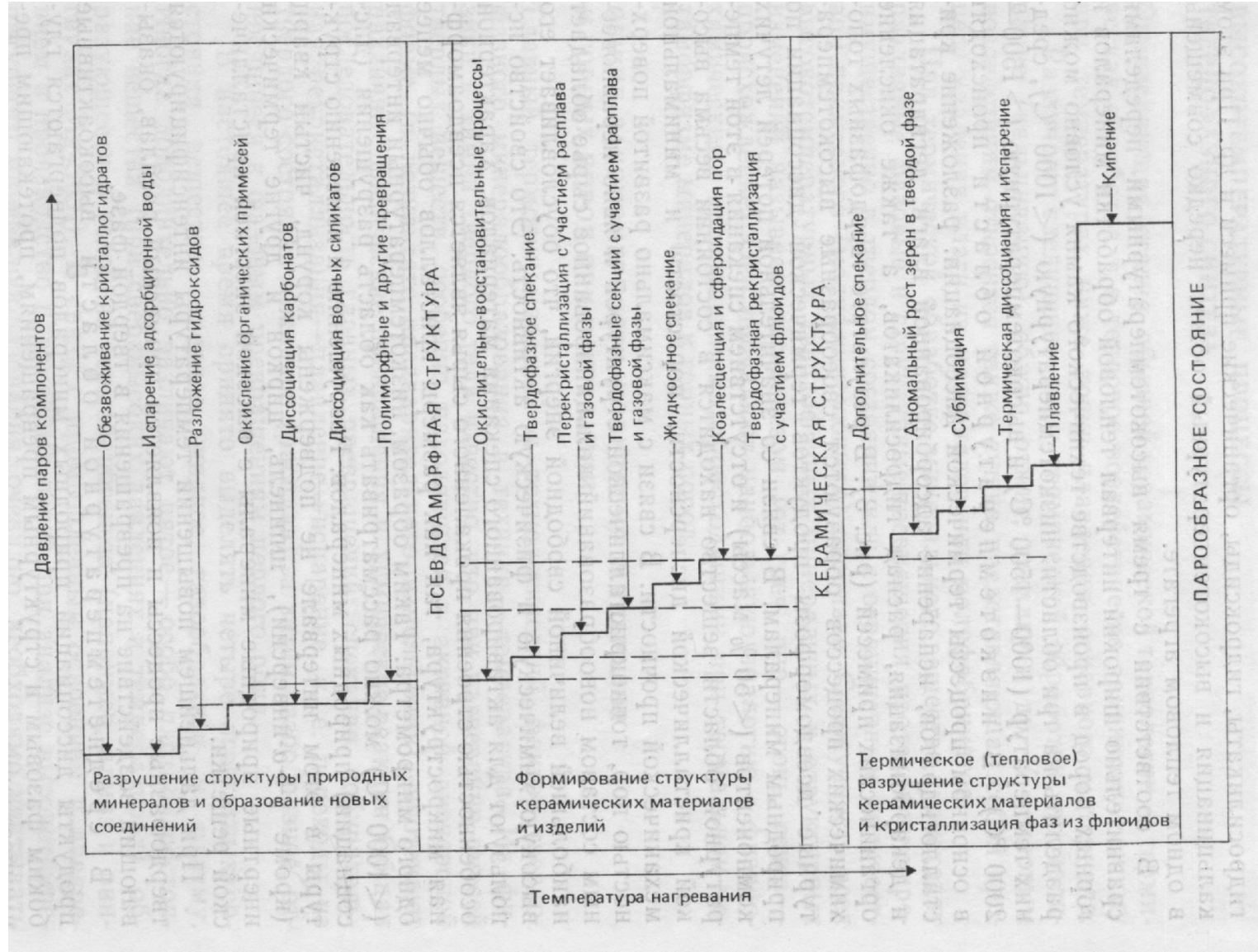
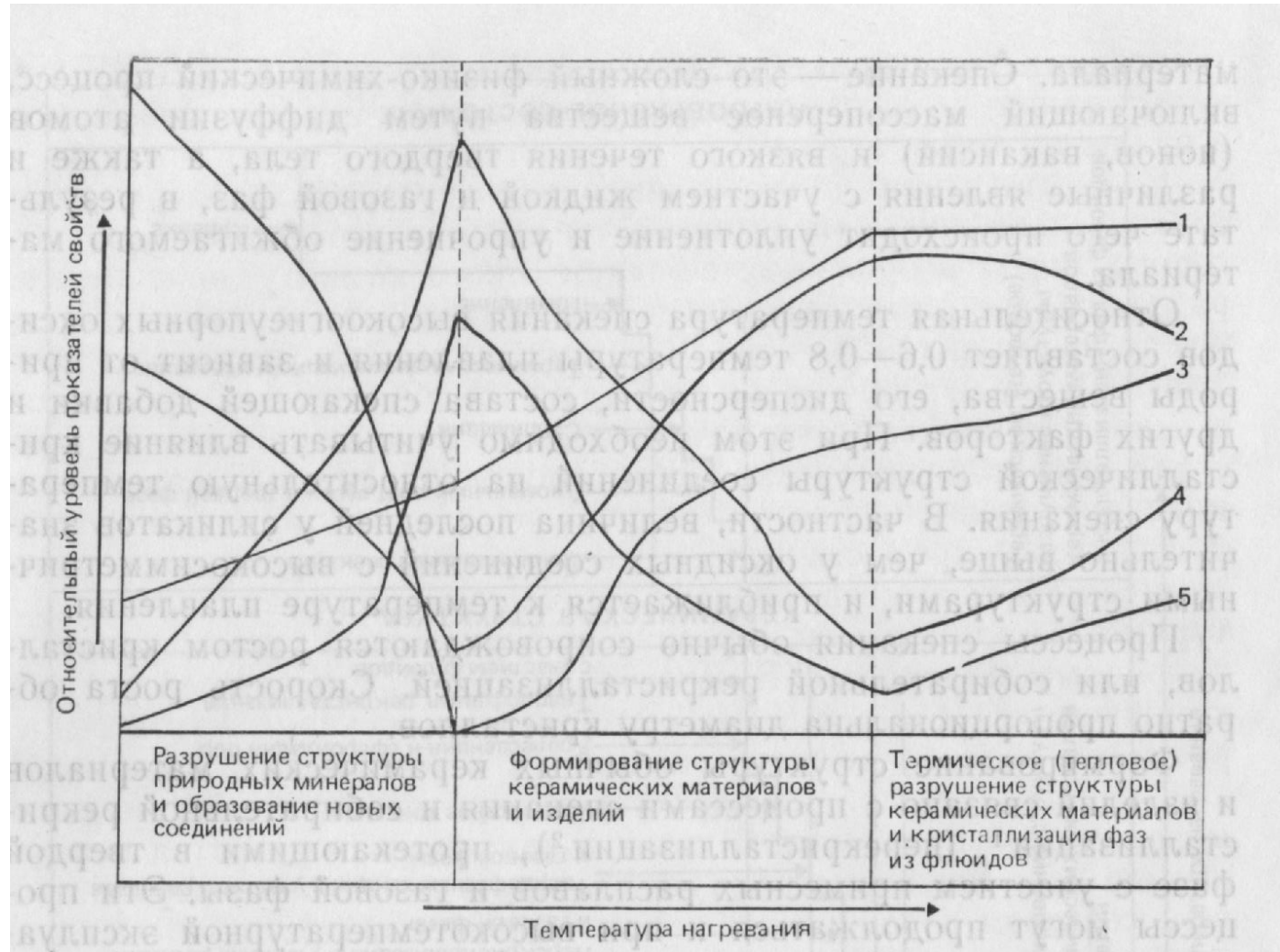


Схема изменения некоторых физико-химических свойств минерального вещества при нагревании



- 1 — плотность
- 2 — механические свойства (прочность, твердость и др.)
- 3 — размер кристаллов
- 4 — удельная поверхность
- 5 — истинная пористость