

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ОБЖИГА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКОЙ ДЛЯ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

¹М.А. Вартанян, ¹Д.В. Акиншин, ¹Д.И. Вершинин, ¹И.О. Спешилов

¹Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
г. Москва, Российская Федерация

Неизотермическим методом установлено, что для керамики с добавкой системы $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ формальный порядок реакции равен единице, что соответствует процессу спекания с участием жидкой фазы. Показано, что спекание материала с добавкой $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ удовлетворительно описывается как диффузионными моделями, так и моделью зародышеобразования. Энергия активации в этом случае составляет 183,7 кДж/моль.

Ключевые слова: жидкофазное спекание, эвтектические добавки, корундовая керамика

DEVELOPMENT OF FIRING CURVE FOR ALUMINA-BASED CERAMICS WITH EUTECTIC SINTERING AID FOR CHEMICAL METALLIZATION

¹M.A. Vartanyan, ¹V.D. Akinshin, ¹D.I. Vershinin, ¹I.O. Speshilov

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
Moscow, Russian Federation

Sintering process of ceramics with an additive in $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was studied by non-isothermal method. The process corresponds to first order reaction, and sintering of ceramics with such additive may be described by liquid-phase sintering as well as nucleus formation processes. Apparent sintering activation energy equals 183,7 kJ/mol.

Keywords: liquid-phase sintering, eutectic additives, alumina ceramics

E-mail: mariavartanyan@mail.ru

В настоящее время основной способ повышения качества керамики на основе оксида алюминия – это совершенствование составов и технологии, а главным обра-

зом – режима обжига изделий. Одним из основных способов повышения конкурентоспособности корундовой керамики является понижение её температуры спекания, что можно осуществить введением в состав керамики спекающих добавок. Несомненным остаётся тот факт, что такие добавки должны не только способствовать спеканию керамики при пониженных температурах (1350 – 1550 °С), но и ухудшать ценные качества основной фазы и, что наиболее важно, обеспечивать высокие технологические показатели керамики. Наиболее перспективными с рассматриваемой точки зрения являются добавки, образующие жидкую фазу в процессе обжига.

В последние годы отдаётся предпочтение многокомпонентным добавкам, причем их подбирают не только исходя из цели обеспечения минимальной температуры плавления системы, сколько из функциональной значимости каждого из оксидов, их влияния на микроструктуру и свойства исследуемого материала. Подбирая состав добавок таким образом, чтобы в ходе обжига в исследуемой системе образовывался эвтектический расплав, можно добиться высокой степени уплотнения при температурах 1350 – 1550 °С, сохранения мелкокристаллической структуры с последующей кристаллизацией жидкой фазы.

Одной из важнейших задач неорганического материаловедения является установление механизмов уплотнения пористых заготовок, а именно нахождения функциональной зависимости между показателями спекания и временем протекания процесса – кинетики спекания. Все методы исследования кинетики спекания подразделяют на изотермические и неизотермические. Последние, в свою очередь, включают дифференциальные и интегральные. Одним из важнейших понятий в теории спекания является понятие об энергии активации.

В основе исследования кинетики реакций лежит два основных положения. Первое заключается в том, что каждая ступень процесса сопровождается появлением активированного комплекса, энергия образования которого является максимальной в направлении реакции. Из всех возможных параллельных направлений реакции наибольшей скоростью будет обладать процесс, характеризующийся наименьшей величиной энергетического барьера [1]. Второе положение заключается в том, что скорость многоступенчатого процесса, включающего серию последовательных этапов, определяется скоростью наиболее медленного процесса.

Активированный комплекс, который может быть образован любыми частицами, находится в равновесии с реагентом, даже если время его существования очень мало. Скорость распада активированного комплекса является универсальной постоянной, равной kT/\hbar , где k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; \hbar – постоянная Планка.

Таким образом, основная задача химической кинетики – нахождение энергии активации E и параметров кинетической модели (скорость и порядок реакции).

Основой для понимания протекающих при спекании процессов является уравнение Аррениуса [2, 3]

$$k = k_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)}, \quad (1)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} ; E – энергия активации процесса, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль К); T – абсолютная температура, К.

Обычно для расчета энергий активации термически активируемых процессов используют данные, полученные в изотермических условиях. Однако по мере увеличения температуры опытов, в особенности при изучении процессов спекания, протекающих с участием твердых фаз, контроль за сохранением постоянства температуры

от самого начала и до конца опыта практически осуществить весьма трудно. В связи с этим такие исследования лишь с той или иной степенью приближения можно считать проведенными в изотермических условиях, поскольку в них отсутствует учет периода нестационарного теплового режима прогрева или охлаждения образцов. При нагревании до высоких температур этот временной промежуток может совпадать с периодом практически полного завершения процесса при данной температуре, когда его скорость быстро убывает со временем, что особенно характерно для процессов спекания. Вследствие этого надежность вычисленных по опытным данным значений энергии активации снижается [4]. Методами неизотермической кинетики изучают протекание какого-либо процесса при непрерывном изменении температуры по известному закону. В отличие от изотермических методов, исследующих процесс при $T = const$, неизотермические методы следует признать более корректными [2].

Можно предложить сравнительно простой метод расчета энергии активации исследуемых в неизотермических условиях процессов. Этот метод основан на том, что в каждом опыте мгновенная скорость процесса не зависит от температуры нагрева или охлаждения образца, как это вытекает из основного кинетического уравнения. Из этого следует, что при одном и том же значении степени превращения α , которое достигается при разных темпах нагрева при соответственно разных температурах, величины характеристической модели процесса $F(\alpha)$ будут также одинаковы. Необходимо отметить, что величина α представляет собой степень превращения реагентов, в качестве которой может выступать воздушная либо огневая усадка, водопоглощение, пористость, плотность, вязкость и ряд других параметров системы, характеризующих протекающий процесс. Тогда

$$E = \frac{R \ln \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (2)$$

при $T_1 > T_2$ и соответственно $\omega_1 > \omega_2$, ω_1 и ω_2 – скорости исследуемого процесса.

Кажущаяся энергия активации является усредненной величиной и не характеризует точно определенный механизм переноса вещества, так как при спекании действуют одновременно несколько механизмов переноса. Значения кажущейся энергии активации спекания тугоплавких оксидов во многих случаях хорошо совпадают со значениями энергии активации самодиффузии соответствующих катионов. Кажущаяся энергия активации твердофазного спекания некоторых огнеупорных оксидов имеет следующие значения: MgO – 180,5 кДж/моль; ZrO₂ стабилизированный 13 мол. % CaO – 431,2–450 кДж/моль; Al₂O₃ – 680–690 кДж/моль. В реакциях спекания MgO + Al₂O₃ без добавок в отношении 1:1 $E_{\text{каж}}$ – 170–210 кДж/моль, с добавкой минерализатора MgCl₂ – 60–80 кДж/моль. Кажущаяся энергия активация жидкофазного спекания близка к энергии активации вязкого течения. В некоторых случаях (трудно-спекаемые материалы) кажущаяся энергия спекания близка к энергии связи в кристаллической решетке [4].

Для расчета основных кинетических параметров исследуемого процесса дифференциальным неизотермическим методом и подбора наиболее адекватной модели, необходим следующий экспериментальный массив [1].

Предварительно выражают графически α (степень превращения, в нашем случае в качестве таковой выбрана линейная усадка) по температуре T (времени τ) для двух и более скоростей нагрева и строят зависимость $\alpha = f(T)$. Для выбранного параметра $\alpha = \Delta l/l = k\tau^n$. Чтобы облегчить расчет, подъем температуры рекомендуется проводить по линейному закону $T = T_0 + q\tau$, строят зависимость $T = f(\tau)$.

Затем графо-аналитическим способом строят зависимость первой производной по α от времени $(d\alpha/d\tau) = f(\tau)$ для двух скоростей нагрева, причем $(d\alpha/d\tau)_1 = \omega_1$, $(d\alpha/d\tau)_2 = \omega_2$.

После построения исходных экспериментальных графиков ($\alpha = f(T)$, $T = f(\tau)$, $(d\alpha/d\tau) = f(\tau)$) приступают к расчету энергии активации процесса E , предэкспоненциального множителя k_0 и подбора характеристической модели. Затем на графике $\alpha = f(T)$ берут сечения по оси абсцисс от α_i до α_{i+m} с заданным шагом. Для соответствующих сечений от α_i до α_{i+m} по построенным графикам находят соответствующие T , τ , $(d\alpha/d\tau) = \omega$ для двух скоростей нагрева. Энергию активации процесса рассчитывают по формуле (2).

Для определения k_0 и $F(\alpha)$ выбирают несколько наиболее вероятных моделей и в логарифмических координатах строят зависимость $\ln[\omega e^{(E/RT)}] = f[\ln F(\alpha)]$. Для нахождения порядка реакции составляют систему уравнений для двух точек. Точки рекомендуется брать произвольно на прямой при максимально возможном удалении их друг от друга. Решают систему уравнений (3) относительно (n) [2]

$$\begin{cases} \ln \left[\omega_1 e^{\left(\frac{E}{RT_1} \right)} \right] = \ln(k_0) \pm \ln F_1(\alpha) \\ \ln \left[\omega_2 e^{\left(\frac{E}{RT_2} \right)} \right] = \ln(k_0) \pm \ln F_2(\alpha) \end{cases} \quad (3)$$

Считают, что характеристическая модель $F(\alpha)$ наиболее адекватно описывает исследуемый процесс, если полученные экспериментальные точки расположены близко к прямой. Однако следует учесть, что всегда наблюдается некоторый разброс точек.

Таким образом, устанавливают E , k_0 и характеристическую модель процесса [2].

В рамках данной работы проведены исследования закономерностей спекания композиций на основе корунда, содержащего эвтектическую добавку системы CaO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂ (далее – CZAS), дифференциальным неизотермическим методом и выполнена оценка энергии активации E , формального порядка реакции n , характеристической модели процесса спекания $F(\alpha)$.

Экспериментальные образцы в виде цилиндров размером 25 × 6 мм получали по методике, описанной в [5, 6]. Нагревание образцов проводили методом последовательных обжигов со скоростью $q_1 = 1,0$ и $q_2 = 3,0$ °C/мин без выдержки при конечной температуре; охлаждение – закалка на воздухе. По полученным экспериментальным значениям линейной усадки при двух скоростях нагрева (q_2 и q_1), строили график изменения линейной усадки от температуры $\alpha = f(T)$.

Для определения k_0 и $F(\alpha)$ выбрали следующие наиболее вероятные модели:

- формально-кинетическая модель

$$F(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^n, \quad (4)$$

- модель анти-Яндера

$$F(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\tau} = [(1+\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2, \quad (5)$$

- модель анти-Гистлинга (Вагнера)

$$F(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\tau} = 1 + \frac{2}{3}\alpha - (1+\alpha)^{\frac{2}{3}}, \quad (6)$$

- модель зародышеобразования (Ерофеева-Колмогорова)

$$F(\alpha) = \frac{d\alpha}{d\tau} = e^{-n\alpha}, \quad (7)$$

Затем в логарифмических координатах строили зависимость $\ln[\omega e^{(E/RT)}] = f[\ln F(\alpha)]$ и решали систему уравнений (3) относительно n для каждой модели. Также ввели безразмерный параметр $Z = 1 - \alpha/\alpha_{max}$ и пересчитали все модели, кроме дифференциальных (уравнения 5 и 6) с учетом Z , т.е. представили основное кинетическое уравнение в виде

$$\frac{dZ}{dt} = k_0 e^{(-E/RT)} F(Z). \quad (8)$$

Влияние температуры обжига на линейную усадку и зависимости первой производной по α от времени для образцов, содержащих эвтектическую добавку, показаны на рис. 1 и 2 (а и б) соответственно. Из представленных данных следует, что с увеличением температуры обжига линейная усадка материала увеличивается, а скорость процесса сначала увеличивается до определенного момента, а затем уменьшается.

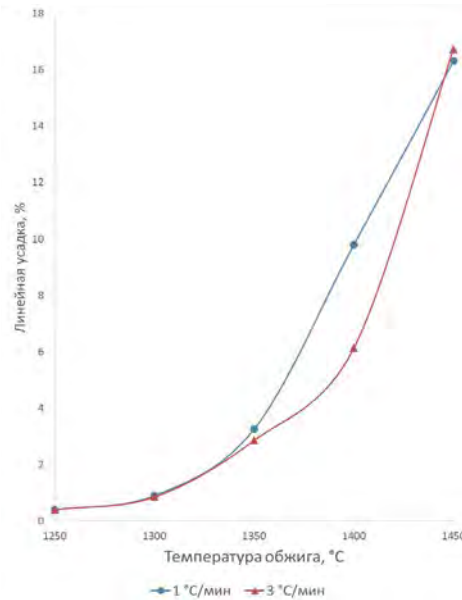


Рис. 1. Влияние температуры обжига на линейную усадку образцов, содержащих эвтектическую добавку CZAS в количестве 5 мас.% при различных скоростях нагревания

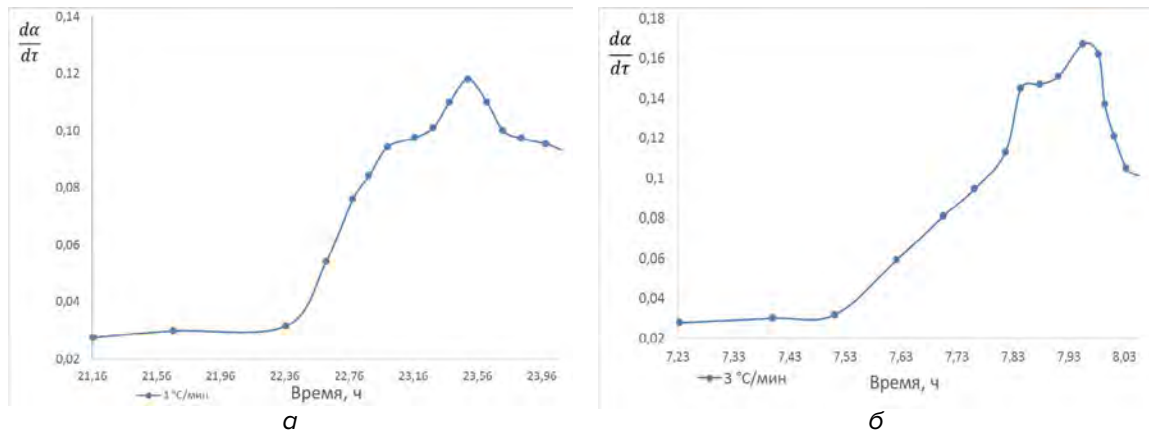


Рис. 2. Зависимость первой производной по α от времени для образцов, содержащих 5 мас. % добавки CZAS при скоростях нагревания: а – 1 °C/мин; б – 3 °C/мин

Исходные экспериментальные графики обработали по описанному выше алгоритму и получили данные, по которым, согласно уравнению (3), рассчитали энергии

активации E для выбранных характеристических моделей процесса спекания (уравнения 4–7).

Согласно этим моделям построены представленные на рис. 3–5 графики для нахождения порядка реакции n , предэкспоненциального множителя k_0 и механизма процесса спекания. Из представленных данных следует, что при двух различных скоростях наклон прямой не изменяется, т.е. порядок реакции и предэкспоненциальный множитель остается одинаковым.

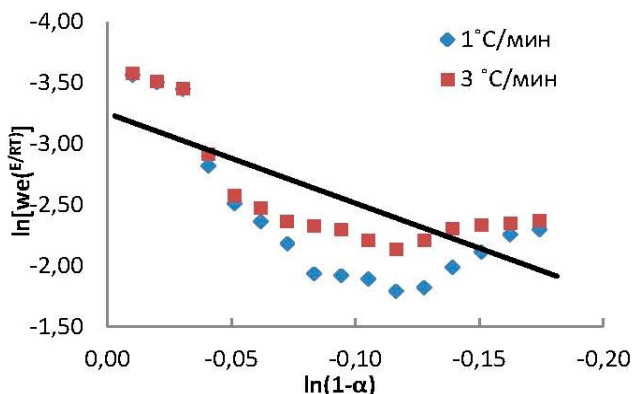


Рис. 3. К определению порядка реакции n и предэкспоненциального множителя k_0 для формально-кинетической модели (уравнение 4)

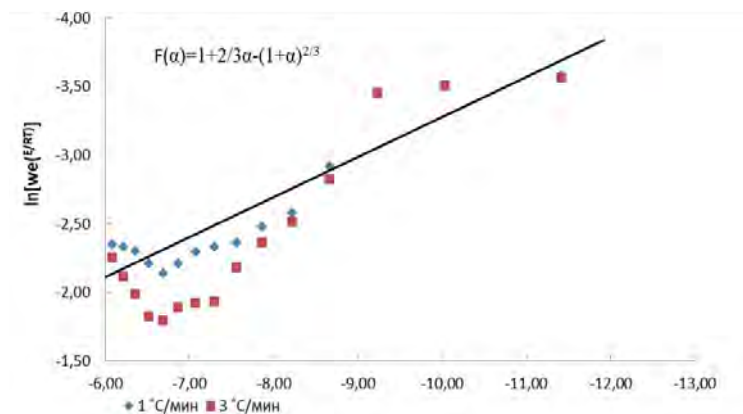


Рис. 4. К определению порядка реакции n и предэкспоненциального множителя k_0 для характеристической модели (уравнение 6)

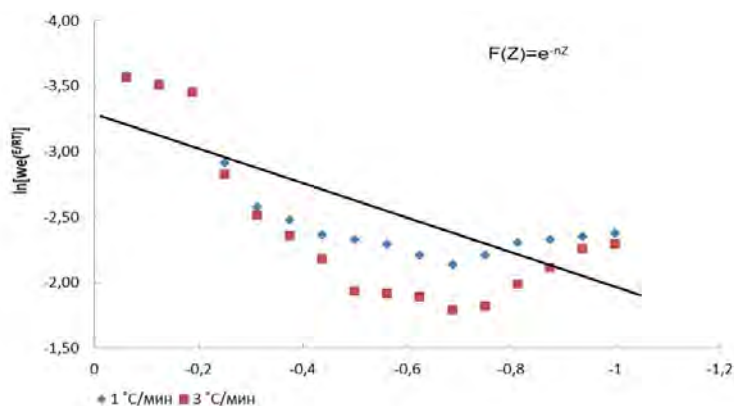


Рис. 5. К определению порядка реакции n и предэкспоненциального множителя k_0 для характеристической модели (уравнение 7, приведенный вид)

Далее, находили порядок реакции, решая систему уравнений (3) относительно n для каждой характеристической модели. Полученные данные представлены в табл. 1. По полученным порядкам реакции рассчитали кинетические параметры процессов спекания для исследуемых моделей.

Адекватность моделей оценивали по величине квадрата коэффициента корреляции Пирсона R^2 для всех моделей (табл. 1). Чем ближе коэффициент корреляции к 1, тем лучше данная характеристическая модель описывает исследуемый процесс.

Табл. 1

Кинетические параметры для отдельных моделей

$F(\alpha), F(Z)$	n	$k_0 \cdot 10^3$	R^2
$(1 - \alpha)^n$	22,0	53,0	0,861
$(1 - Z)^n$	1,0	11,5	0,854
$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	–	0,0115	0,952
$1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^{2/3}$	–	0,0115	0,913
$e^{-n\alpha}$	21	7,6	0,721
e^{-nZ}	2,9	4,9	0,711

На основании проведенного комплекса исследований можно сделать ряд выводов, касающихся особенностей спекания материалов с добавками, образующими жидкую фазу в процессе обжига. Из литературных данных известно [1], что в случае диффузионного механизма спекания, при условии, когда диффузия протекает через твердую фазу, показатель n составляет 0,4–0,5. Для описания кинетики спекания сферических частиц на стадии растворения – кристаллизации Кингери установлено, что теоретическое значение временного показателя составляет 1/3 для случая протекания процесса в диффузионной области и 1/2 – при кинетическом контроле переноса вещества. В случае призматических частиц исходного материала соответствующие показатели равны 1/5 и 1/3. Поскольку частицы исходного оксида алюминия, согласно данным петрографического анализа, являются изометрическими, представляется возможным считать их близкими к сферическим. Исходя из этого, следует полагать, что процесс контролируется растворением – кристаллизацией, протекающей в диффузионной области. Таким образом, лимитирующей стадией при спекании является не химическое взаимодействие спекающей добавки и зерен оксида алюминия, которое протекает быстро, а диффузия алюмоокислородных комплексов (или, по Стюарту, сиботаксических групп) через пограничный слой некоторой толщины. Последнее справедливо как на стадии растворения оксида алюминия в эвтектическом расплаве добавки, так и в процессе диффузии образовавшегося критического зародыша к поверхности тугоплавкого компонента.

Уменьшение временного показателя n с ростом температуры во всех случаях связано с тем, что с ростом температуры изменяется форма зерен оксида алюминия с изометрической на коротко-призматическую, при этом, согласно Кингери, временной показатель сменяется с 1/3 на 1/5.

В случае спекания алюмоокислородных материалов с участием жидкой фазы перенос вещества с одной поверхности на другую будет осуществляться за счёт алюмоокислородных комплексов. Следовательно, в качестве лимитирующих могут быть выделены две стадии: диффузия через пограничный слой жидкости на поверхности тугоплавкого компонента либо кристаллизация оксида алюминия из жидкой фазы на поверхность твердой.

Анализ исследования кинетики спекания неизотермическим методом позволяет сделать следующие обобщения. Во-первых, формально-кинетическая модель, в которой в качестве степени превращения принята линейная усадка, позволяет получить значения n , которым достаточно сложно судить о протекающем процессе. Тем не менее, знание этого параметра в совокупности с кажущейся энергией активации позволяют в явном виде, без дополнительных расчётов, получить дифференциальное уравнение процесса спекания. С целью установления преобладающего механизма удобнее пользоваться безразмерным параметром Z , при этом величина $(1 - Z)$ в явном виде представляет собой степень превращения реагентов.

Для добавки CZAS порядок реакции равен единице, что соответствует протеканию спекания с участием жидкой фазы.

Анализ закономерностей спекания материала с рассматриваемой добавкой показывает, что процесс удовлетворительно описывается как диффузионными моделями, так и моделью зародышеобразования. В данном случае, под зародышеобразованием понимается образование критического зародыша в эвтектическом расплаве. Для более детального выяснения протекающих процессов необходимо проведение дополнительных расчётов на основе диффузионных моделей (анти-Яндера либо анти-Гистлинга), которые представляются наиболее достоверными для рассматриваемой системы.

Далее, определив основные кинетические параметры, возникает вопрос о возможном их применении в исследовательской и производственной практике, а именно в целях разработки рациональных режимов обжига. Приняв, что $F(Z)$ определяется уравнением $F(Z) = -Z^n$, имеем

$$T = \frac{E/(nR)}{\frac{E}{nRT_{\max}} + \ln \left[\frac{Z_0}{Z_{\max}} - k_0 \exp \left(-\frac{E}{RT_{\max}} \right) Z_{\max}^{n-1} \tau \right]}$$

Это соотношение дает возможность в явном виде получить температурный режим, при котором может быть достигнуто равномерное, предельно быстрое протекание процесса спекания.

Таким образом, расчет закономерностей спекания методами неизотермической кинетики имеет значение и для технологической практики, поскольку позволяет проектировать режимы термообработки, которые в условиях производственной, а зачастую и в лабораторной практике протекают в нестационарном температурном поле.

Заключение

Формально-кинетическая модель процесса спекания, в которой в качестве степени превращения принята линейная усадка α , позволяет получить значения n , по которым сложно судить о протекающем процессе. С целью установления преобладающего механизма удобнее пользоваться безразмерным параметром $Z = 1 - \alpha/\alpha_{\max}$; при этом величина $(1 - Z)$ в явном виде представляет собой степень превращения реагентов.

Установлено, что для керамики с добавкой в системе $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ порядок реакции равен единице, что соответствует процессу спекания с участием жидкой фазы. Энергия активации составляет 183,7 кДж/моль.

Анализ закономерностей спекания материала с добавкой $\text{CaO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показывает, что процесс наиболее достоверно описывается диффузионными моделями. Таким образом, лимитирующей стадией является диффузия иона Al^{3+} через межфазную границу. В данном случае, вероятной оказывается как односторонняя диффузия из твердой фазы в расплав, так и двухсторонняя диффузия компонентов из расплава и тугоплавкой фазы.

В силу того, что лимитирующей стадией процесса является диффузия, для интенсификации процесса обжига материала целесообразно применять технологические приемы, способствующие ускорению диффузионного массопереноса через жидкую фазу, в первую очередь – приводящие к снижению вязкости расплава.

Авторы выражают благодарность профессору кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева, доктору технических наук, профессору Н. А. Макарову за ценные замечания и советы по обработке и анализу экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андрианов Н.Т., Барбакадзе И.Г., Гусев В.В. Смачиваемость корунда боросиликатными эвтектическими расплавами // Стекло и керамика. 1986. №7. — С. 22–24.
2. Неизотермические методы кинетики в технологии керамики / В.М. Гропянов [и др.] // Труды БТИСМ им. И.А. Гришманова. — Белгород, 1984. — С. 3–17.
3. Гропянов, В.М. Расчет энергии активации по данным неизотермической кинетики / В.М. Гропянов, В.Г. Аббакумов, Г.В. Дроздецкая // Изв. ВУЗов СССР. Химия и химическая технология. 1976. Т. 19. В. 7.— С. 1054.
4. Новые виды керамических материалов на основе оксида алюминия // Н.А. Макаров [и др.] // Труды Межд. науч.-практ. конф. «Наука и технология силикатных материалов – настоящее и будущее». — М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2003. — С. 198.
5. Макаров, Н.А. Композиционный материал системы корунд – диоксид циркония – спекающая добавка / Н.А. Макаров, В.Л. Свердников // Стекло и керамика. 2005. №11. — С. 16–18.
6. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия / И.О. Спешилов [и др.] // Стекло и керамика. 2015. №12. — С. 19–22.

REFERENCES

1. Andrianov N.T., Barbakadze I.G., Gusev V.V. Sinterability of corundum with borosilicate eutectic melts // Glass and Ceramics, 1986; vol. 43, iss. 7, pp. 313–316
2. Gropyanov V.M. et al. Neizotermicheskie metody kinetiki v tekhnologii keramiki [Non-isothermal kinetics in ceramics processing]. Trudy BTISM im. I.A. Grishmanova [Proc. BTICM named after I.A. Grishmanov], Belgorod, 1984; pp. 3–17. (in Russian)
3. Gropyanov V.M. et al. Raschet energii aktivatsii po dannym neizotermicheskoy kinetiki [Activation energy calculation from non-isothermal kinetics data]. Izv. VUZov SSSR. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya [Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology]. 1976; V. 19, iss. 7, p. 1054. (in Russian)
4. Makarov N.A. et al. Novye vidy keramicheskikh materialov na osnove oksida alyuminiya [New types of alumina-based materials]. Trudy Mezhdunar. nauch-praktich. konf. "Nauka i tekhnologiya silikatnykh materialov – natoyashchee i budushchee"[Proc. Internat. sci.-pract. conf. "Science and technology of silicate materials – present and future"], Moscow, 2003; p. 198. (in Russian)
5. Makarov N.A., Sverdlikov V.L. Composite Material of the Corundum — Zirconium Dioxide — Sintering Additive System // Glass and Ceramics. 2005; Vol. 62, iss. 11–12, pp. 352–354
6. Speshilov I.O., Vartanyan M.A., Makarov N.A., Grunskii V.N., Abrashov A.A., Vagramyan T.A. Chemical Silvering of Ceramic Dielectrics Based on Aluminum Oxide // Glass and Ceramics. 2016; Vol. 72, iss. 11–12, pp. 451–453.

Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 25.05.18