

Přehledný referát

MECHANIZMY SPEKANIA V TUHEJ FÁZE

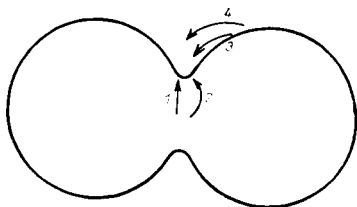
MIROSLAV HAVIAR

Ústav anorganickéj chémie CCHV SAV, Dúbravská cesta, 842 36 Bratislava

ÚVOD

Výrazom spekania sa nazýva proces, ktorým sa potrebné pevné produkty vy-ábajú z anorganických práškov, kovových i nekovových. Proces prebieha relatívne jednoducho. Súbor častíc primeranej veľkosti zvyčajne niekoľko mikrometrov priemere alebo menej, ktoré sú vo vzájomnom kontakte sa vyhrejú na teplotu, ktorá je pod absolútnou teplotou topenia materiálu. Počas tohto procesu sa častice pájajú, pričom teliesko sa spravidla zmrastí a dochádza k úbytku pórovitosti.

Na to, aby došlo k zmenám v mikroštruktúre vzorky je nevyhnutný transport moty. V spekajúcej vzorke existuje 5 základných mechanizmov, ktorými môže rebiehať transport: povrchová difúzia, difúzia po hraniciach zrn, objemová difúzia, dparovanie a kondenzácia a plastický tok. Schematicky sú mechanizmy znázornené a obr. 1.



Obr. 1. Znázornenie mechanizmov spekania.

Aby nastalo zmrastenie skúšobného telieska (na obr. 1 priblíženie stredov gúl) potrebné, aby bol do oblasti krčku transportovaný materiál z oblasti hranice zrna. Teda len počas spekania difúziou po hraniciach zrn, objemovou difúziou a plastickým tokom dochádza k zmrasteniu.

Vo väčšine prípadov neprebíha spekanie len jedným mechanizmom, ale viacerými mechanizmami súčasne. Počas procesu môže dochádzať tiež k prechodu od jedného mechanizmu k druhému. Je zvykom proces spekania rozdeliť na tzv. štádiá. V počiatočnom štádiu existuje len otvorená pórovitosť, nastáva rast krčkov medzi časticami, zmrastenie nepresiahne 5%. V strednom štádiu dochádza k najväčšiemu zmrasteniu, tvoria sa už uzavreté póry a vo väčšine prípadov rastú tiež zrna. Počas konečného štádia sú už vo vzorke len uzavreté póry, ktoré sa postupne zmrastujú, rast zrn spravidla pokračuje. Takéto rozdelenie je viac alebo menej normálne, napomáha však výstižnejšie charakterizovať geometriu systému.

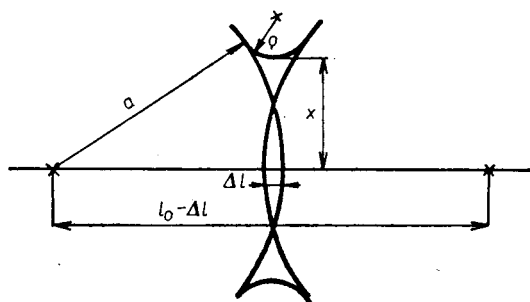
Pozn.: Slovenský výraz spekanie je ekvivalentný českému termínu slinování.

TEORETICKÉ MODELY SPEKANIA

Teoreticky sa prvý začal procesom spekania zaoberať Frenkel [1]. Ako model použil systém, zložený z monodisperzných gúľ. Predpokladal, že spekajúca hmotnosť sa chová ako newtonovská kvapalina a pre rast krčku odvodil rovnicu

$$\frac{x^2}{a} = \frac{3\gamma}{2\eta} \cdot t, \quad (1)$$

kde γ je povrchová energia, η je koeficient viskozity a t je čas. Význam ostatných symbolov je zrejmý z obr. 2. Uvedený vzťah dobre popisuje rast krčku počas spekania skiel, nehodí sa však na popis spekania kryštalických látok.



Obr. 2. Znáznornenie symbolov, popisujúcich geometriu krčku.

Pioniersku prácu, zaoberajúcu sa spekaním kryštalických látok vypracoval Pines [2]. Prvý predpokladal, že hnacia sila spekania je gradient koncentrácie vakancií, spôsobený veľkým záporným zakrivením v mieste styku medzi dvoma časťami a mechanizmus transportu je difúzia.

Teóriu kinetiky rastu krčku v počiatočnom štádiu spekania monodisperzných gúľ pre povrchovú difúziu, difúziu po hraniciach zŕn a objemovú difúziu vypracoval Kuczynski [3]. Aj keď jeho práce, opierajúce sa o mnohé zjednodušujúce predpoklady boli mnohými overované a spresňované, pre spekanie modelových sústav slúži dodnes ako základ, o ktorý sa prakticky každý opiera. Hnacou silou tvorby krčku je rozdiel koncentrácie vakancií v mieste krčku (so zakrivením $-\rho$) a na voľnom povrchu (so zakrivením a). Tento je popísaný Kelvinovou rovnicou

$$\frac{\Delta c}{c_0} = \frac{\gamma \Omega^3}{kT} \left[\frac{2}{a} - \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \right] \doteq \frac{\gamma \Omega^3}{kT \rho}, \quad (2)$$

kde c_0 je rovnovážna koncentrácia vakancií na voľnom povrchu, Δc je rozdiel koncentrácie vakancií v mieste krčku a na voľnom povrchu, Ω^3 je objem difundujúcej častice (vakancie) a kT má svoj obvyklý význam. Pri riešení kinetiky rastu krčku t.j. toku vakancií z oblasti krčku na voľný povrch je rozhodujúci popis dvoch závislostí, a to $\rho = f(a, x)$ (závislosť zakrivenia krčku od jeho polomeru a veľkosti častice) a $c = f(s)$ (rozloženie koncentrácie vakancií pozdĺž krčku a povrchu častice) Kuczynski [3], Rockland [4] a Pines [5] predpokladali, že

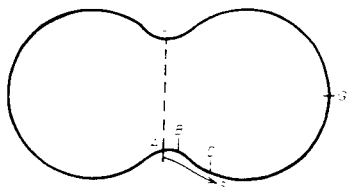
$$\rho = \frac{x^2}{2(a-x)} \doteq \frac{x^2}{2a} \approx \frac{x}{a} \ll 1. \quad (3)$$

Rozloženie koncentrácie vakancií na povrchu modelu, znázorneného na obr. 3 je na obr. 4. Difúzny proces je popísaný Fickovou rovnicou

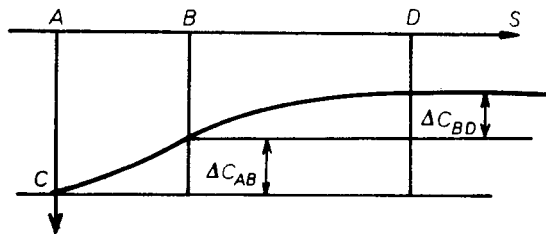
$$J = -D'_s \cdot \frac{\delta c}{\delta s}, \quad (4)$$

kde $D'_s = \frac{D_s}{\Omega^3 c_0}$ je difúzny koeficient vakancií, D_s atómov. Pre rýchlosť rastu krčku platí, že

$$\frac{dx}{dt} = -\Omega^3 \left(\frac{dJ}{ds} \right) = \Omega^3 \frac{J_B}{AB} = \Omega^3 \frac{1}{AB} D'_s \frac{dc}{ds}. \quad (5)$$



Obr. 3. Rez modelom spekania. Čiara AU je hranica zrna.



Obr. 4. Koncentrácia vakancií (c) v závislosti od vzdialenosti od stredu krčku (s). Polohy bodov A, B a D sú vyznačené na obr. 3.

Šuczynski vo svojom modeli predpokladá, že

$$\left(\frac{dc}{ds} \right)_B = \frac{\Delta c}{\varrho} \quad (6)$$

kde $\varrho = \frac{1}{2} \pi a^2$. To znamená, že priemerná vzdialenosť, na ktorú je materiál transportovaný je ϱ . Po dosadení (6) do (5) s využitím rovnice (2) a po integrácii odvodil Šuczynski [2] vzťah

$$x^7 = \frac{56 \gamma \Omega^4 D_s a^3}{kT} \cdot t. \quad (7)$$

Rovnicu si môžeme vyjadriť v zjednodušenom tvare $\frac{x^m}{a^4} \sim t$, teda pre rovnicu (7) platí $n = 7$ a $q = 3$.

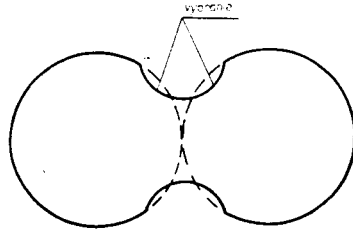
Pines [5] vyšiel pri svojom odvodení z diferenciálnej rovnice $\nabla^2 c = 0$ teda v našo prípade $\frac{d^2 c}{ds^2} = 0$. Tento predpoklad sa však nezdá správny lebo závislosť $c = f(s)$ (obr. 4), je v tomto prípade priamková čo je však ťažko v skutočnosti predpokladať. Získal závislosť

$$x^6 \left(\left| \ln \frac{x}{a} \right| + \frac{1}{6} \right) \sim t. \quad (6)$$

Rockland [4] dôkladne rozobral predošlé práce a došiel k záveru, že Kuczynskél prístup najlepšie vystihuje skutočnosť. Sám odvodil rovnicu

$$x^7 = \frac{34\gamma\Omega^4 D_s a^3}{kT} \cdot t. \quad (7)$$

Všetky štyri vyššie diskutované modely využívali geometrické usporiadanie poč. vývoja ktorého sa nezachovával celkový objem sústavy. Je to zrejmé z faktu, že krčok rástol, ale polomer gúľ sa nemenil. Aby bol tento nedostatok odstránen začali ďalší autori (6, 7, 8) uvažovať tzv. model s vybraním (obr. 5). Nichols a Mullin [6] numericky počítali tvar modelu dvoch gúľ počas spekania povrchovou difúziou. V oblasti $\frac{x}{a} = 0,05$ stanovili $x^{5,6} \sim t$ a v oblasti $\frac{x}{a} = 0,7$ stanovili $x^8 \sim t$. Exponent n sa teda mení v závislosti od veľkosti polomeru krčku x . Nižší exponent na počiatku procesu je spôsobený „vybraním“, ktoré znižuje zakrivenie krčku a tým aj hnaciu silu spekania.



Obr. 5. Model spekania, krčok s vybraním.

German a Lathrop [7] tiež numericky počítali tvar krčku. Nimi namodelované vybranie však menej ovplyvnilo zakrivenie krčku ρ . Ako najlepšie priblíženie rast krčku navrhli rovnicu

$$x^7 = \frac{80\gamma\Omega^4 D_s a^3}{kT} \cdot t. \quad (10)$$

Pripomínajú však, že takáto rovnica je len nepresné zjednodušenie kinetiky rast krčku.

Coblentz a spol. [8] navrhli model, ktorý síce zachováva počas svojho vývoja celkový objem, ale predpokladajú pre krčok valcový tvar o polomere x , čo je tiež iba priblíženie k skutočnosti. Získali rovnicu

$$x^5 = \frac{225\gamma\Omega^4 D_s a}{kT} \cdot t. \quad (11)$$

To, že už počas spekania v počiatočnom štádiu dochádza k zmrašteniu vzorky bolo známe už dávnejšie. Sprvoti však nebola jasná podstata tohto procesu. Totiž vakancie, ktoré vznikajú na povrchu krčku môžu byť anihilované na voľnom povrchu častice, čo je princíp povrchovej difúzie. Až keď Kingery a Berg [9] upozornili na to, že prepadliskom vakancií (miestom ich anihilácie) môžu byť aj hranice zrna, začalo byť zrejmé, že k zmrašteniu môže dochádzať difúziou vakancií z povrchu krčku do oblasti hranice zrna. Podľa toho, či tok vakancií (resp. tok materiálu v opačnom smere) prebieha hranicou zrna alebo objemom častíc, hovoríme o difúzii po hraniciach zrn resp. objemovej. O tom, ktorá z uvedených dvoch je počas spekania účinná rozhoduje v prvom rade veľkosť difúzných koeficientov objemovej difúzie D_v a difúzie po hraniciach zrn D_b .

Prvé modely, v ktorých sa spomína objemová difúzia, napr. [3] uvažujú len tok vakancií z oblasti krčku na voľné povrchy objemom častíc, nedotýkajú sa však zmrašťovania sústavy. Pines [5] sa zaoberá spekaním dvoch gúľ v prípade, že ich stredy sa približujú, t. zn. keď materiál difunduje z oblasti hranice zrna do krčku.

Nerozlišuje medzi difúziou po hranici zrna a objemovou difúziou, za výraz $\frac{dc}{ds}$ vo Fickovej rovnici dosadil $\frac{\Delta c}{x}$ a zakrivenie krčku aproximoval ako $\varrho = \frac{x^2}{2a}$.

Pre rast krčku odvodil rovnicu

$$\frac{x^4}{a} = \frac{8\gamma\Omega^3 D}{kT} \cdot t. \quad (12)$$

Neskôr sa ukázalo z experimentálnych dôvodov výhodnejšie sledovať okrem rastu krčku tiež závislosť zmraštenia od času, teda $y = f(t)$, kde $y = \frac{\Delta l}{l_0}$ je relatívne zmraštenie.

Väčšina modelov počiatočného štádia spekania pre objemovú difúziu a difúziu po hraniciach zrn bola v základe odvodená nasledovným postupom: Platí, že

$$\frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dt} = -d \frac{\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = -\frac{dy}{dt}. \quad (13)$$

Objemový tok materiálu je možné vyjadriť ako

$$J = A \left(\frac{dl}{dt}\right), \quad (14)$$

kde l_0 je počiatočná vzdialenosť častíc a A je plocha hranice zrna. Ak predpokladáme, že $\frac{dc}{ds} = \frac{\Delta c}{z}$, kde z je vzdialenosť, na ktorej sa realizuje gradient koncentrácie vakancií, za Δc dosadíme výraz z Kelvinovej rovnice (2) do Fickovej rovnice (4) dostaneme pre tok materiálu

$$J = \frac{2D\gamma\Omega^3 A}{z\varrho kT}. \quad (15)$$

Spojením rovníc (14) a (15) s využitím vzťahu (13) a po integrácii dostaneme

$$y = \left(K \frac{\gamma\Omega^3 D}{kT a^2}\right)^m \cdot t^m. \quad (16)$$

Konštanty K , p a m závisia na zvolenej geometrii modelu a druhu difúzie. Konštantu p je pre prípad objemovej difúzie rovná 3, v prípade difúzie po hraniciach zrn je $p = 4$. Konštantu K vzhľadom na neurčitost difúzneho koeficientu nemá veľký význam, je závislá na definícii geometrického modelu. Najväčší význam sa prikladá konštante m , ktorá určuje závislosť relatívneho zmrštenia od času.

Kingery a Berg [9] pre prípad objemovej difúzie odvodili rovnicu

$$y = \left(\frac{10D_v\gamma\Omega^3}{kT\alpha^3} \right)^{0,4} \cdot t^{0,4}. \quad (17)$$

Coble [10] zakrivenie krčku vyjadruje ako $\rho = \frac{x^2}{4a}$, predpokladá, že $\rho = \frac{\Delta l}{2}$

Difúzny tok rieši ako analógiu s rovnicou axiálneho vedenia tepla zo stredu valca na jeho povrch. Dostal rovnicu

$$y = \left(\frac{2\gamma\Omega^3D_v}{kT\alpha^3} \right)^{0,5} \cdot t^{0,5} \quad (18)$$

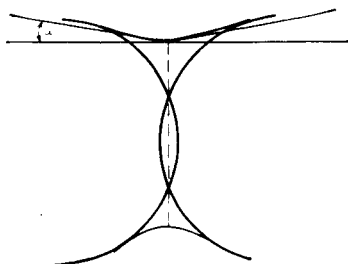
pre objemovú difúziu a rovnicu

$$y = \left(\frac{3\gamma\Omega^3bD_b}{kT\alpha^4} \right)^{0,33} \cdot t^{0,33} \quad (19)$$

pre difúziu po hraniciach zrn. Pre rast krčku objemovou difúziou získal závislosť $x^4 \sim t$ a pre difúziu po hraniciach zrn $x^6 \sim t$.

Johnson a Cutler [11] spresnili doteraz používanú geometriu. Výraz $\rho = f(x)$ napr. $\rho = \frac{x^2}{4a}$, ktorý nevystihuje dobre zmenu zakrivenia krčku počas jeho rastu

(platí v prípade $\rho \ll a$) nahradili funkciou $\rho = f(y)$. Túto, ako tiež funkcie $x = f(y)$ a $A = f(y)$ získali geometrickou konštrukciou krčku. Postup bol nasledovný: Kružnicu o zvolenom priemere vpísali medzi dve dotýkajúce sa gule. Objem taktovzniknutého krčku položili rovný objemu, vzniknutému prienikom gúl. Z veľkosti prieniku určili y , x a A . Bližšie podrobnosti autori neuvádzajú. Taktov získané výsledky aproximovali analytickými výrazmi. Celý problém vyriešili pre prípad styku dvoch gúl, dvoch paraboloidov, dotyku hrany na rovinu a tiež styk dvoch gúl keď sa tvorí krčok s drážkou (obr. 6). Krčok s drážkou sa tvorí, keď neplatí závislosť



Obr. 6. Krčok s drážkou.

$\gamma_{GB} \ll \gamma_{sv}$, teda keď γ_{GB} nie je možné zanedbať voči γ_{sv} . Toto je častý prípad v keramických materiáloch. Pomocou získaných geometrických parametrov upresnili konštanty K a m z rovnice (16). V prípade spekania dvoch gúl určili hodnotu τ pre objemovú difúziu ako 0,46 a pre difúziu po hraniciach zrn $m = 0,31$. Konštantu τ

pre závislosť rastu krčku určili pre objemovú difúziu $n = 4,7$ a pre difúziu po hraniciach zrn $n = 7$.

„Predpoved“ vývoja geometrie spekajúcich gúľ na základe geometrickej konštrukcie krčku nahradili Johnson a Clarke [12] analytickými výrazmi. Pretože tieto boli pomerne zložité, aproximovali ich, ako autori uvádzajú s chybou menšou ako 3,2 % pre zmraštenie do 3,5 %. Pre súčasný priebeh objemovej difúzie aj difúzie po hraniciach zrn odvodili rovnicu

$$y^{2,1} \cdot \frac{dy}{dt} = \frac{2\gamma\Omega^3 D_v}{kT a^3} \cdot y + \frac{\gamma\Omega^3 b D_b}{2kT a^4} \quad (20)$$

Vzťahy, popisujúce zmraštenie počas počiatočného štádia spekania platí pre jednotlivé geometrické modely sa snažil zovšeobecniť Bannister [13]. Rovnicu (16) upravil na tvar

$$\frac{dy}{dt} = \frac{2A_n D_v \gamma \Omega^3}{x a A_b k T} \quad (21)$$

pre objemovú difúziu a

$$\frac{dy}{dt} = \frac{2qb D_b \gamma \Omega^3}{\rho x a A_b k T} \quad (22)$$

pre difúziu po hraniciach zrn, keď A_n je plocha krčku, A_b plocha hranice zrna a q je obvod krčku. V prípade objemovej difúzie predpokladal, a tiež teoreticky podoprel tvrdenie, že výraz $\frac{2A_n}{xq}$ je počas spekania konštantný a jeho veľkosť je v intervale

$\frac{2A_n}{xq} \in (20, 40)$. Vzhľadom k neurčitosti difúzneho koeficientu nie je veľkou chybou dosadiť do rovnice (21) $\frac{2A_n}{xq} = 30$. Rovnica (21) potom nadobudne tvar

$$\frac{dy}{dt} = \frac{30 D_v \gamma \Omega^3}{a A_b k T} \quad (23)$$

Znalosť veľkosti plochy hranice zrna počas spekania umožňuje lepšie popísať priebeh zmraštenia od času. Plochu hranice zrna je možné určiť mikroskopickou metódou.

V prípade difúzie po hraniciach zrn autor predpokladá, že výraz $\frac{q}{x}$ v rovnici (22) nezávisí od veľkosti zmraštenia y a je pre väčšinu geometrií rovný 7. Rovnica (22) potom nadobudne tvar

$$\frac{dy}{dt} = \frac{14b D_b \gamma \Omega^3}{a A_b k T} \quad (24)$$

Pretože ρ a A_b sa menia počas spekania, je tieto potrebné určiť experimentálne. Aj zakrivenie krčku, aj plocha hranice zrna môžu byť určené priamym pozorovaním, podľa veľkosti častíc buď pomocou optického alebo elektrónového mikroskopu. Kombinácia merania veľkosti zmraštenia a potrebných geometrických parametrov dovoľuje vylúčiť mechanizmy, ktoré konkurenčne prispievajú k rastu krčku (povrchová difúzia a odparovanie a kondenzácia).

Model spekania, ktorý umožňuje určenie difúzných koeficientov povrchovej difúzie, difúzie po hraniciach zrn a objemovej difúzie navrhol Johnson [14, 15]. Za model mu slúžia dve dotýkajúce sa telesá vzniknuté rotáciou okolo asi kolmej na hranicu zrna (gule, paraboloidy a pod.). Uvažuje krčok s drážkou. Tesne pod

povrchom krčku vznikne napätie σ , ktoré je podľa [15] popísané Gibbs—Thomsonovou rovnicou

$$\sigma = \gamma \left(\frac{\cos \alpha}{x} - \frac{1}{\rho} \right). \quad (25)$$

Toto napätie vyvolá reakciu vo forme napätia kolmého na hranicu zrna. Napätie v tlaku kolmé na hranicu zrna spôsobí, že koncentrácia vakancií je na hranici zrna menšia ako rovnovážna koncentrácia na voľnom povrchu. Za hnaciu silu teda Johnson nepokladá gradient koncentrácie vakancií vzniknutý vplyvom konkávneho zakrivenia krčku oproti rovnovážnej koncentrácii na voľnom povrchu, ktorú autori [9, 10, 11] predpokladali aj na hranici zrna, ale gradient chemického potenciálu pozdĺž hranice zrna. Platí, že

$$\nabla\mu(r) \sim \Omega^3 \nabla\sigma(r), \quad (26)$$

kde r je vzdialenosť od stredu krčku. Johnson [15] predpokladá, že divergencia toku atómov je na hranici zrna konštantná. Keďže tok atómov je

$$J = B \cdot c \cdot \nabla\mu, \quad (27)$$

kde B je pohyblivosť atómov a c je koncentrácia, dostáva sa k rovnici

$$\nabla^2\sigma(r) = \text{konšt.} \quad (28)$$

Riešenie rovnice (28), uvedené v práci [14] vedie k rovnici toku

$$J = \frac{4\gamma D \Omega^3 (x + \rho \cos \alpha)}{kT \rho x^2}. \quad (29)$$

Celkový tok považuje za súčet toku po hranici zrna a objemom, po úpravách potom pre zmraštenie y platí

$$y^{2,06} \cdot \dot{y} = \left(\frac{(2,63\gamma\Omega^3 D_v)}{kT a^3} \cdot y \right)^{1,03} + \frac{0,70\gamma\Omega^3 b D_b}{kT a^4}. \quad (30)$$

Z tejto rovnice je možné určiť difúzne koeficienty D_v a bD_b . Ak sú známe tieto dva koeficienty, je možné simuláciou na počítači určiť difúzny koeficient povrchovej difúzie. Ak v rovnici (30) uvažujeme, že jednotlivé mechanizmy spôsobujú transport samotné, jej zjednosušenie vedie ku koeficientu $m = 0,49$ pre objemovú difúziu a $m = 0,33$ pre difúziu po hraniciach zrn.

Eadie, Wilkinson a Weatherly [16, 17] navrhli model rady spekajúcich monodisperzných gúľ. Geometriu zjednodušili do tvaru valca o polomere x (x je polomer krčku). Riešili tok materiálu z hranice zrna do krčku. Pre rýchlosť zmraštenia $\frac{dx}{dt}$ získali zložitý vzťah využívajúci Besselove funkcie, ktorý je uvedený v práci [16]. Tento nie je možné zjednodušiť na formu rovnice (16). Rýchlosť zmraštenia je závislá na objemovej difúzii a difúzii po hraniciach zrn, nevystupuje však ako súčet týchto dvoch tokov.

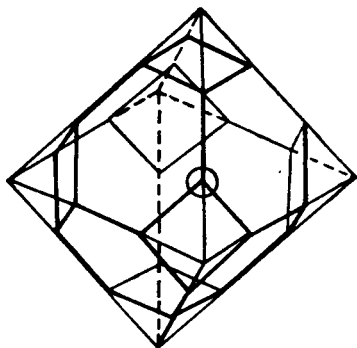
Kinetikou rastu krčku v prípade príspevku dvoch rôznych (ľubovoľných) mechanizmov sa zaoberali German a Munir [18]. Predpokladali, že jednotlivé mechanizmy prispievajú k rastu krčku podľa kinetickej rovnice $\left(\frac{x}{a}\right)^n = B \cdot t$, kde B je konštanta. Predpokladajú, že exponent n pre povrchovú difúziu je $n = 7$, pre difúziu po hrani-

niach zrn $n = 6$ a pre objemovú difúziu $n = 5$. Platnosť jednotlivých mechanizmov vyšetřovali v závislosti od veľkosti krčku $\frac{x}{a}$ a od pomeru $Y = \frac{B_1 n_1}{B_2 n_2}$, kde n_1 a n_2 sú exponenty príslušiace jednotlivým mechanizmom a B_1 resp. B_2 sú tzv. rýchlostné konštanty. Zistili, že s postupným rastom krčku nastáva prechod od mechanizmu s vyšším exponentom k mechanizmu s nižším. Tento prechod nastáva tým skôr, čím je väčšia hodnota Y .

Bross a Exner [19] numericky simulovali spekanie valcov a guľčiek, keď transport prvoty prebiehal povrchovou difúziou a difúziou po hraniciach zrn. Pri malých pomeroch difúzneho koeficientu po hraniciach zrn a povrchovej difúzie ich výsledky súhlasili s výsledkami Nicholosa a Mullinsa [6]. Pri vysokých hodnotách tohto pomeru rýchlosť spekania bola limitovaná rýchlosťou, ktorou materiál, ktorý prišiel do krčku difúziou po hraniciach zrn bol ďalej transportovaný po povrchu krčku povrchovou difúziou.

Okrem vyššie diskutovaných mechanizmov prebieha zmraštenie v mnohých prípadoch tzv. reorganizáciou častíc. Po zahriatí na dostatočne vysokú teplotu sa zrná kľžu jedno po druhom a zaujímajú stabilnejšie polohy. Pôvodne sa myslelo, že tento proces je možný len v prítomnosti kvapalnej fázy. Ako však ukázali Petzow a Exner [35], tento proces prebieha aj počas spekania v tuhej fáze.

V strednom štádiu dochádza okrem rastu krčku medzi časticami a zmrašťovania systému k mnohým ďalším javom ako rast zrn, rast a združovanie pórov, uzatváranie pórov, zmrašťovanie zrn a iným. Geometria je teda oveľa zložitejšia, zložitejšie sú aj rovnice toku materiálu a ich hraničné podmienky.



Obr. 7. Modelové zrno stredného štádia spekania.

Kinetikou počas stredného štádia spekania sa prvý teoreticky zaoberal Coble [20]. Na základe pozorovania mikroštruktúr v strednom a v konečnom štádiu navrhol geometrický model. Zrná v ňom sú tvaru štrnásťstenov, obr. 7. Póry tvoria v strednom štádiu spojitú sieť valcovitého prierezu, ležiacu na hranách štrnásťstenov v mieste styku 3 zrn. V konečnom štádiu predpokladá Coble [20], že póry guľového tvaru sa nachádzajú v rohoch štrnásťstenov (v mieste styku 4 zrn). K telesu tvaru štrnásťstena môžeme dospieť pomysleným postupom, počas ktorého speká systém nonodisperzných gúľ, usporiadaných podľa priestorovo centrovanej kubickej sústavy. Koordinačné číslo je tu 8, spekaním teda vytvorí 8 najbližších susedov

8 hraníc zrn, ktoré tvoria plochy osemstenu. Koordinačné číslo ďalších najbližších susedov je 6, títo vytvoria spekaním zrezané plošky, obr. 7. Takéto teleso má 1 stien, 36 hrán a 24 rohov. Sústava zrezaných osemstenu s rovnakou dĺžkou hran v najtesnejšom usporiadaní dokonale vyplňa priestor.

Ako rovnicu toku pre objemovú difúziu v strednom štádiu spekania použil Coble [20] rovnicu

$$\frac{J_c}{l} = 4\pi D' \Omega^3 \Delta c, \quad (31)$$

kde J_c predstavuje objem pretransportovaný vakanciami za jednotku času, l je dĺžka valca a D' je difúzny koeficient vakancií. Rovnica (31) je analógiou s rovnicou pre rozdelenie teploty na povrchu chladeného, elektricky vyhrievaného valcového vodiča. S použitím niektorých zjednodušujúcich predpokladov a rovnice (2) získal Coble [20] vzťah

$$P_c = \frac{10D_v\gamma\Omega^3}{kTl^3} (t_f - t), \quad (32)$$

kde P_c je objemový zlomok pórov a t_f je čas potrebný na dokonalé spečenie. Pre difúziu po hraniciach zrn použil Coble [20] tú istú rovnicu toku, len šírku difúzne zóny (rovnú polomeru póru r) nahradil šírkou oblasti hranice zrna b . Rovnica pri závislosti porozity od času je

$$P = \left(\frac{2bD_b\gamma\Omega^3}{kTl^4} \right)^{2/3} \cdot t^{2/3} \quad (33)$$

Coble [21] neskôr upresnil svoj model, keď namiesto dĺžky hrany štrnáststena uvažoval veľkosť zrna, meranú mikroskopicky z nábrusu. Podstatné v rovnici [32] ktorá popisuje úbytok porozity mechanizmom objemovej difúzie je, že vzťah medzi pórovitosťou a časom je $P_c \sim t_f - t$. V rovnici (33), ktorá uvažuje úbytok porozity mechanizmom difúzie po hraniciach zrn je $P \sim t^{2/3}$.

Pre prípad objemovej difúzie Coble a Gupta [22] neskôr upresnili číselný koeficient v rovnici (32) na 1000.

Námietky voči vyššie uvedeným modelom vzniesol Kakar [23]. Tvrdí, že častice tvaru štrnáststena sa vytvorí spekaním sústavy monodisperzných gúľ usporiadaných podľa priestorovo centrovanej kubického sústavy. Takéto usporiadanie je však ne stabilné v prípade, že medzi časticami nie sú smerové väzby. V skutočnosti sa takéto usporiadanie v sústave gúľ ani nikdy nedosiahne. V reálnej sústave autor pozoroval kolónie (zhluky) kubického, romboedrického a ortorombického usporiadania. Na základe toho navrhol zrná tvaru kociek a osemstenu. Táto zmena tvaru merateľný koeficient v rovniciach (32) a (33), ktorý sa zvyšuje. Kakarove námietky vyvracia Gupta [24]. Kakar totiž prehliadol, že okrem vyplňania priestoru musí byť v sústave aj rovnováha povrchových napätí resp. medzifázových energií. Táto vyžaduje, aby sa tri zrná stýkali pod uhlom 120° a štyri zrná pod uhlom $109,5^\circ$. Týmto požiadavkám najlepšie vyhovuje štrnáststen. Coble a Gupta použili neskôr prácu [25] pre rovnicu toku namiesto rovnice (31) výraz

$$\frac{J}{l} = \frac{2\pi D_v \Delta c}{\ln\left(\frac{1}{2r}\right)}. \quad (34)$$

Závislosť porozity pre takýto tok je

$$P^{-3/2} \left(1 + \ln \frac{4P}{3,33} \right)^{-3/2} = 1190 \frac{\gamma \Omega^3 D_v}{kTG^3} \cdot t, \quad (35)$$

kde G je veľkosť zrn, ($G = 2a$).

O komplexnejší prístup k problematike sa pokúsil Johnson [26]. Pretože v reálnom systéme prakticky nikdy neprebíha transport materiálu jedným mechanizmom, uvažoval tok atómov ako súčet toku objemovou difúziou a difúziou po hraniciach zrn (obdoba práce [14] pre počiatočné štádium). Rovnica toku atómov do krčku je teda

$$J = \frac{4\gamma}{kTx\varrho} (A_n D_v + A_b D_b), \quad (36)$$

kde A_b je šírka hranice zrna násobená jej priemerom (plocha pre difúziu po hraniciach zrn). Stredné zakrivenie povrchu označil ako H , $H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\varrho} \right) = \frac{1}{2\varrho}$, povrch pórov, vztiahnutý na jednotkový objem ako S_v a priemer kružnice danej priesečníkom hranice zrna a póru priemer krčku ako L_v . Keďže pre tok atómov na jednotkový objem platí

$$J_v \Omega^3 = - \frac{dV}{V dt}, \quad (37)$$

spojením rovníc (36) a (37) dostaneme, ak $A_n = S_v$ a $A_b = L_v b$

$$\frac{x}{HL_v} \cdot \frac{dV}{V dt} = \frac{8\gamma \Omega^3 D_v}{kT} \cdot \frac{S_v}{L_v} + \frac{8\gamma \Omega^3 b D_b}{kT}. \quad (38)$$

Táto rovnica obsahuje okamžité hodnoty rýchlosti zmrastenia a geometrických parametrov. Používanie rovnice je však náročné na experiment. Spôsob určenia parametrov x , S_v , L_v a H je v práci [26] popísaný.

Eadie a Weatherly [27] tiež zvolili analogický postup ako vo svojej práci, týkajúcej sa počiatočného štádia. Použili rovnicu popisujúcu zmrastenie systému s tým, že výraz vystihujúci hnaciu silu spekania upravili tak, aby spĺňal rovnicu

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{8\gamma \Omega^3 b D_b}{kTx^2} \left(\frac{1}{\varrho} + \frac{1}{x} \right), \quad (39)$$

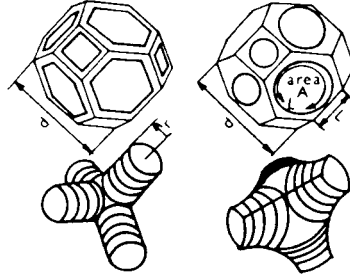
kde l je vzdialenosť medzi stredmi spekajúcich gúľ. Rovnica popisujúca zmrastenie systému je zložitá a je uvedená v práci [27].

Modely so zdokonalenou geometriou publikoval vo svojich prácach Beeré [28, 29, 30]. Nadalej uvažuje častice tvaru štrnásťstena, sieť pórov tvaru valca je však nahradená sieťou s konštantným zakrivením, obr. 8. Ďalej uvažuje prítomnosť lihedrálneho uhla, to znamená, že medzifázová energia hranice zrna nie je zanedbateľná. Tok na jednotkový objem je podľa neho pre objemovú difúziu

$$\frac{dV}{V dt} = -36B \frac{\gamma \Omega^3 D_v}{kTd^3} \left(H + \frac{L \cdot \cos \alpha}{A} \right) \cdot l, \quad (40)$$

kde význam symbolov L , A , l a d je zrejmý z obr. 8. Pre difúziu po hraniciach zŕn

$$\frac{dV}{V dt} = -1187 \frac{\gamma \Omega^3 b D_b}{k T d^4} \left(H + \frac{L \cdot \cos \alpha}{A} \right) \frac{l^3}{A}, \quad (41)$$



Obr. 8. Modelové zrno podľa Beerého, a — valcová porozita, b — porozita s konštantným zakrivením.

Faktor B v rovnici (40) vznikol z polozenia efektívnej vzdialenosti difúzie medzi pórom a hranicou zrna rovnaj $\frac{l}{B}$. Pri voľbe parametra $B = L \cdot l/A$ poskytuj

Beerého model lepšiu zhodu s experimentálnymi údajmi ako modely Cobleho [20] a Eadieho a Weatherlyho, [27] pri tých istých difúzných koeficientoch a veľkosti zŕn

O spracovanie modelu spekania sa pokúsili aj Wong a Pask [31]. Predpokladali že transport materiálu prebieha v dvoch stupňoch. Stupeň 1 predstavuje transpor hmoty podzľž hranice zrna do krčku a stupeň 2 z oblasti krčku na voľné povrchy. Predpokladajú pritom, že zrná sú tvaru štrnásťstenov, sieť valcovej porozity a di hedrálny uhol v mieste styku dvoch zŕn. Pri odvodení kinetických rovníc rozlišujú dva prípady podľa toho, ktorý z vyššie uvedených dejov je pomalší a teda kontrolujúci priebeh spekania. V prípade, že je pomalší stupeň 1 všetok materiál, ktorý pri chádza do oblasti krčku je transportovaný ďalej na voľné povrchy. Dihedrálly uho

rastie od 0° po rovnovážnu hodnotu $\varphi_{ekv} = 2 \arcsin \frac{\gamma_{GB}}{2\gamma_{sv}}$. Po dosiahnutí tejto rovnovážnej hodnoty sa spekanie zastaví. V druhom prípade, ak je pomalší stupeň 2 vytvorí sa hneď na počiatku rovnovážny dihedrálly uhol. Spekanie však pokračujú ďalej, pretože hnacia sila stupňa 2 je gradient koncentrácie vakancií medzi voľným povrchom a oblasťou krčku. Hnacia sila stupňa 1 je gradient chemického potenciálu ustanovený z dôvodu nerovnovážneho dihedrálneho uhla.

Počas stredného štádia spekania dochádza vo väčšine prípadov tiež k rastu zŕn Coble [32] pozoroval počas spekania jednofázovej keramiky (Al_2O_3) rast zŕn, ktorý bolo možné popísať ako $G_0^3 - G^3 = At$, kde G_0 je počiatočná veľkosť zŕn a G je veľkosť zŕn v čase t . Ak $G \gg G_0$, potom $G^3 = kt$. Túto závislosť dosadil do svojho modelu [20]. Tú istú kinetiku rastu zŕn predpokladali tiež Beeré (28, 29, 30) a Wong a Pask [31]. Johnsonov prístup, keďže vychádza zo simultánneho merania zmráštenia a geometrických parametrov nepotrebuje sa touto problematikou zaoberať.

Stredné štádium spekania sa končí vymiznutím otvorenej pórovitosti vzorky. Deje sa to pri cca 95 % teoretickej hustoty. Póry, väčšinou guľovitého alebo blízko guľovitého tvaru môžu byť na hraniciach zŕn, rohoch zŕn alebo vnútri zŕn. Coble [20]

vo svojom modeli pre konečné štádium spekania predpokladal, že póry ležia na rohoch zŕn tvaru štrnásťstenov. Pre rovnicu toku použil tiež analógiu, pričom si vybral rovnicu difúzie medzi dvomi guľovými vrstvami o polomeroch r_a a r_b . Rovnica toku v takomto prípade je

$$J = 4\pi D_v \Delta c \frac{r_a \cdot r_b}{r_b - r_a} \quad (42)$$

Ak $r_b \gg r_a$, platí

$$J = 4\pi D_v \Delta c \cdot r_a \quad (43)$$

Jedno zrno obklopuje 24 pórov, každý z týchto patrí štyrom susedom, preto $\frac{dV}{dt} = 6J$. Po dosadení rovnice (2), integrácii a úprave

$$P = \frac{6\pi}{\sqrt{2}} \frac{\gamma \Omega^3 D_v}{kTl^3} (t_f - t), \quad (44)$$

kde l je dĺžka hrany štrnásťstera. Rovnica (44) platí len pre úbytok porozity pod 2%. Pre vyššie porozity je nutné uvažovať rovnicu toku (42) namiesto (43). Problémom spekania uzavretých pórov difúziou, keď gradient koncentrácie sa tvorí medzi povrchom póru a voľným povrchom sa zaoberal Pines [5]. Dospel k rovnici

$$\frac{dl}{dt} = - \frac{2\gamma \Omega^3 D}{kTl^2}, \quad (45)$$

kde l je polomer póru a D difúzny koeficient materiálu, teda $\frac{dl}{dt} \sim \frac{1}{l^2}$ resp. po integrácii $t_f \sim a^3$.

Kinetické modely stredného a konečného štádia vychádzajú prakticky z tých istých predpokladov ako modely počiatočného štádia. Komplikácia v reálnom systéme vzniká v tom, že počas stredného a konečného štádia dochádza k oveľa väčším zmenám v geometrickom usporiadaní ako počas počiatočného štádia. Počas rastu zŕn dochádza k zmene počtu kontaktov medzi zrnami a tiež k uzatváraniu pórov. Všetky tieto deje komplikujú už aj tak zložité pomery počas spekania. Preto aj keď modely predpokladajú pre jednotlivé mechanizmy rôznu kinetiku zhutnenia, o identifikáciu mechanizmu sa takýmto spôsobom nikto nepokúša. Najvhodnejší by bol prístup Johnsona [26], jeho model je však ako všetky ostatné závislý na odhadnutej ploche prierezu objemovej difúzie. Pri difúzii po hraniciach zŕn sice vieme, že táto prebieha v šírke hranice zrna b , túto však môžeme tiež len odhadovať (spravidla 5 nm).

Zásadne iný prístup ako všetci predošlí autori mal k problematike mechanizmov spekania Ashby [33]. Vo svojej práci popisuje zostrojenie tzv. máp spekania. Sú to v podstate diagramy závislosti polomeru krčku od teploty spekania, pričom parametrom je čas. Mapy sú čiarami rozdelené na oblasti, v ktorých účinkuje jeden mechanizmus transportu materiálu. Proces spekania okrem obvyklých troch štádií popísal aj tzv. nultým, v ktorom sa krčky vytvárajú vplyvom tlaku pri lisovaní prášku. V jednotlivých štádiách vyjadril Ashby zakrivenie povrchu ako funkciu α , x a ρ . Pre jednotlivé mechanizmy si vyjadril závislosti $x_i = \frac{dx_i}{dt}$, kde i označuje jednotlivý mechanizmus, ako funkcie materiálových konštánt a geometrických parametrov. Predpokladá, že mechanizmy účinkujú nezávisle, teda $(x_i)_1 = \sum x_i$, kde číselný index označuje štádium spekania. Hraničné čiary na mape, oddeľujúce

jednotlivé oblasti získa riešením príslušných príspevkov rastu krčku v závislosti od teploty. Konštrukcia takýchto máp vyžaduje znalosť materiálových konštánt (difúzne koeficienty, povrchovú energiu, energiu hraníc zrn, modul deformácie v strihu a tlak nasýtených pár) pri príslušnej teplote ako tiež geometrických parametrov počas spekania. Takýmto spôsobom je teda možné pri znalosti všetkých vyššie uvedených údajov určiť mechanizmus spekania.

ZÁVER

Napriek tomu, že teória spekania práškových materiálov zaznamenala v poslednom období značný pokrok, popisuje v podstate stále ešte len kinetiku procesu v modelových sústavách. Ako vyplýva z jednotlivých modelov spekania, určovať mechanizmy z kinetiky zmraštenia nie je jednoznačné a môže viesť k rozporným výsledkom. Určitý pokrok bol dosiahnutý simuláciou procesu spekania na počítačoch, čo umožnilo zohľadniť príspevok viacerých mechanizmov. Pre mapy spekania, keďže sú založené na tých istých predpokladoch ako jednotlivé modely, platia prakticky tie isté obmedzenia. Aby bol problém ešte zložitejší, nie je v literatúre dostatok údajov, v prvom rade difúzných koeficientov, ktoré sú nutné k popisu spekania. Exner [34] sa domnieva, že ak by boli materiálové konštanty známe, súčasné počítače nestačia kapacitou na to, aby na nich bolo možné riešiť proces spekania v celej šírke. Napriek tomu vývoj určite pôjde napred predovšetkým vhodnými aproximáciami, ktoré umožnia vernejšiu simuláciu procesu. Z experimentálneho hľadiska sa javí potreba sledovať viac parametrov spekajúcej vzorky súčasne, napr. zmraštenie, merný povrch, veľkosť krčkov a pod.

Literatúra

- [1] Frenkel J.: *J. Phys. (ZSSR)* 9, 385 (1945).
- [2] Pines B. Ja.: *Žurnal T. Fiziki* 16, 737 (1946).
- [3] Kuczynski G. C.: *Trans. AIME* 185, 169 (1949).
- [4] Rockland J. G. R.: *Acta Met.* 14, 1273 (1966).
- [5] Pines B. Ja.: *Usp. Fiz. Nauk* 52, 501 (1954).
- [6] Nichols F. A., Mullins W. W.: *J. Appl. Phys.* 36, 1826 (1965).
- [7] German R. M., Lathrop J. F.: *J. Mater. Sci.* 13, 921 (1978).
- [8] Coblenz W. S., Dynys J. M., Cannon R. M., Coble R. L.: *Sintering Processes*, Ed. Kuczynski G. C., Plenum Publ. Corp., New York, 141, 1980.
- [9] Kingery W. D., Berg M.: *J. Appl. Phys.* 26, 1205 (1955).
- [10] Coble R. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 41, 55 (1958).
- [11] Johnson D. L., Cutler I. B.: *ibid.* 46, 541 (1963).
- [12] Johnson D. L., Clarke T. M.: *Acta Met.* 12, 1173 (1964).
- [13] Bannister M. J.: *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 548 (1968).
- [14] Berrin L., Johnson D. L.: *Sintering and Related Phenomena*, Ed. Kuczynski G. C. et al., Gordon and Breach, N. Y. 1967, str. 369.
- [15] Johnson D. L.: *J. Appl. Phys.* 40, 192 (1969).
- [16] Eadie R. L., Wilkinson D. S., Weatherly G. C.: *Acta Met.* 22, 1185 (1974).
- [17] Eadie R. L., Weatherly G. C.: *Sintering and Catalysis*, Ed. Kuczynski G. C., Plenum Press, New York, 1975 str. 239.
- [18] German R. M., Munir Z. A.: *Int. J. Powd. Met. Powd. Techn.* 12, 37 (1976).
- [19] Bross P., Exner H. E.: *Acta Met.* 27, 1013 (1979).
- [20] Coble R. J.: *J. Appl. Phys.* 32, 787 (1961).
- [21] Coble R. L.: *ibid.* 36, 2327 (1965).
- [22] Coble R. L., Gupta T. K.: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 44, 301 (1965).
- [23] Kakar A. K.: *J. Am. Ceram. Soc.* 51, 236 (1968).
- [24] Gupta T. K.: *ibid.* 52, 166 (1969).

- [25] Coble R. L., Gupta T. K.: *Sintering and Related Phenomena*, Ed. Kuczynski G. C. et al. Gordon and Breach, New York, 1967 str. 423.
- [26] Johnson D. L.: *J. Am. Ceram. Soc.* 53, 574 (1970).
- [27] Eadie R. L., Weatherly G. C.: *Scripta Met.* 9, 285 (1975).
- [28] Beeré W.: *Vacancies'76, Proceedings of the Conference on "Point Defect Behaviour and Diffusional Processes"*, University of Bristol, 1976, str. 149.
- [29] item.: *Acta Met.* 23, 131 (1975).
- [30] item.: *Metall Sci.* 249 (1976).
- [31] Wong B., Pask J. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 62, 138 (1979).
- [32] Coble R. L.: *J. Appl. Phys.* 32, 793 (1961).
- [33] Ashby M. F.: *Acta Met.* 22, 275 (1974).
- [34] Exner H. E.: *Reviews of Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, Freund Publ. House Ltd., Istrael, 1979 str. 251.
- [35] Petzow G., Exner H. E.: *Ztsch. für Metallkunde* 67, 611 (1976).

CURRENT TOPICS IN MATERIAL SCIENCE, VOLUME 8 (Současné směry v materiálové vědě), redakce E. Kaldis. 494 str., cena 265 Dfl, North Holland Publishing company, Amsterdam 1982.

Sborník zahrnuje 6 přehledných referátů. Prvé dva se zabývají použitím výkonných laserů při zpracování a úpravě vlastností polovodičových materiálů. Referát „Zpracování polovodičů lasery: mechanismy a použití v mikroelektronice“, který napsali M. Wittmer, Z. Brown Boveri Research Center (Švýcarsko) a G. A. Rozgonyi z Bell Laboratories (USA), se zabývá základními otázkami interakce laserového záření s pevnými látkami, využitím laserů při různých úpravách amorfních křemíkových vrstev, zpracování různých polovodičových sloučenin, zejména galiumarsenidu a dalšími technikami, užívanými při výrobě polovodičových součástek.

Referát M. Bertolottiho a G. Vitaliho z Istituto di Fisica — Facolta di Ingegneria na univerzitě v Římě „Laserové zpracování polovodičů“ přináší některé další aspekty této techniky a zejména pak diskusi o fyzikálních jevech při interakci laserového záření a povrchem polovodičů. Oba tyto referáty seznámí čtenáře s možnostmi této moderní experimentální techniky a zaujmou jak odborníky, tak i ty, kteří se touto problematikou hodlají zabývat.

V kapitole: „Syntéza a růst krystalů některých anorganických supravodičů“, kterou napsal H. Madar, profesor anorganické chemie Vysoké školy v Gabes (Tunis), jsou ukázány možnosti optimalizace procesu syntézy látek se supravodivými vlastnostmi. Autor srovnává vlastnosti materiálů získaných transportními reakcemi a CVD technikou (Chemical Vapor Deposition), syntézou a růstem krystalů z taveniny a také reakcemi pevných fází. Ve zdokonalení těchto technik vidí nejnaktuálnější cestu vývoje. Podle jeho názoru budoucnost supravodivých materiálů závisí na optimalizaci těchto procesů.

V kapitole čtvrté se H. Schultz z Institutu Maxe Plancka (Stuttgart, NSR) zabývá tématem „Difúzní difrakce X-paprsků a její aplikace ke studiu materiálů“. Po stručném, avšak dokonalém výkladu základů této metody, jsou vysvětleny možnosti použití pro studium polovodičů, kovu, feroelektrik a supraionických vodičů. Zejména jsou ukázány přednosti této techniky proti klasické difrakční metodě při řešení problémů strukturálních poruch.

Pátou kapitolu „Vysokotlaká amonolýza v chemii pevných látek“ napsali H. Jacobs a D. Schmidt z Vysoké školy technické v Cáchách (NSR). Pojednává o syntéze pevných látek v roztocích épavku za vysokých teplot (A6 800 K) a tlaků (až 6 kb). Je to jedna z nejnovějších preparativních metod, které se užívá k syntéze krystalických binárních a ternárních amidů, imidů, nitridů, chalkogenidů, zejména siričků, polysulfidů, selenidů, teluridů a jiných látek. Autoři popisují experimentální zařízení, techniku práce, vlastnosti získaných krystalických fází a také perspektivní možnosti této metody.

Poslední kapitolu „Vliv rozpustidla na procesy krystalizace“ napsal R. J. Davey z ICI (Corporate Laboratory-Anglie). Zabývá se interakcemi rozpustidla a pevné fáze z hlediska řízení tvaru krystalu, řízení procesu nukleace a také růstu krystalů. V článku naleznou mnoho zajímavých úvah ti, kdo se zabývají pěstováním monokrystalů, ale také ti, kdo se zajímají o inženýrské problémy řízení krystalizace v průmyslové praxi.

Kniha jako celek je znamenitým příspěvkem literatury o materiálové vědě.

Šatava