

## 4. Výpal a slinování

### 4.0 Úvod

*Výpal* je vysokoteplotní zpracování keramiky, při kterém je slabě zpevněný práškový kompak (green body) transformován na pevnou keramiku (hutnou nebo porézní) a *slinování* je odpovídající proces probíhající v materiálu. Slovo „slinování“ je občas používáno ve smyslu „docílení hutného střepu“. My používáme první definici. Slinování zahrnuje (vždy) zpevnění mikrostruktury (→ růst krčků a / nebo spojení se skelnou fází) a (většinou) zhutnění (→ eliminaci pórovitosti doprovázeno objemovou kontrakcí, tj. smrštěním) a zhrubnutí mikrostruktury (→ růst zrn, popř. i růst pórů). Hnací silou slinování je snížení Gibbsovy volné energie (tj. chemického potenciálu resp. volné entalpie) náhradou vysokoenergetického volného povrchu (solid-vapor) nízkooenergetickým rozhraním zrn (solid-solid) a v závěru také minimalizací velikosti hranic zrn (tzn. růst krystalů). Zvnějšku aplikovaný tlak může být použit ke zvýšení této hnací síly (→ slinování s přídavným tlakem, včetně izostatického žárového lisování, eliminace zbytkové pórovitosti bez nadměrného růstu zrn).

### 4.1 Slinování v pevné fázi (solid-state sintering SSS)

Dihedrání úhel  $\varphi$  (rozmezí od 0 do 180 °, ale mnoho modelů slinování předpokládá, že je roven 180 °), definován  $\gamma_{SS} = 2\gamma_{SV} \cos \frac{\varphi}{2}$ , kde  $\gamma_{SS}$  = energie rozhraní zrn (solid-solid) a  $\gamma_{SV}$  = povrchové napětí (solid-vapor) (→ určí tvar krčků a pórů).

*Sledování průběhu slinování:* pórovitost (relativní hustota), smrštění (za určitých předpokladů, ale ne vždy, přímo úměrné poměru velikost krčku a velikosti částice – Exner-Petzowův vztah), relativní zmenšení měrného povrchu (Germanův vztah).

*Hnací síly:* gradient koncentrace vakancí pod zakřiveným povrchem (Kelvinova rovnice → mechanismy difúze) a popř. diference parciálního tlaku nad zakřiveným povrchem (Young-Laplaceova rovnice → přenos parou, tzn. mechanismus vypařování - kondenzace).

*Mechanismy slinování:*

- *Zhutňující mechanismy:* povrchová difúze, objemová difúze z povrchu, vypařování - kondenzace (hlavně u halogenidů),
- *Nezhutňující mechanismy:* hraniční difúze, objemová difúze z hranice zrn, viskózní tok (ne u SSS, hlavně u skel), plastický tok (především u kovů),
- *Růst zrn a pórů* tzv. *Ostwaldovým zráním* (rozpuštění malých objektů na úkor velkých).

*Geometrické modely* (model dvou kulových částic; struktura rcp (random close packed) monodisperzních koulí se stupněm zhutnění 64 %; v průběhu slinování se koordinační číslo zvyšuje z cca 7 pro „rcp strukturu“ (s 64 %) na cca 14 pro hutnou strukturu (tetrakaidekaedry – Coblův model), zákony škálování (*scaling laws*): slinovací časy souvisí s poměrem velikosti zrn před a po slinování přes exponenty 4 pro povrchovou a hraniční difúzi, 3 pro objemovou difúzi, 2 pro mechanismus vypařování - kondenzace a 1 pro viskózní nebo plastický tok – Herringův model.

*Stadia slinování a analytické modely:* počáteční (růst krčku), střední (zhuštění), konečné (růst zrn); analytické modely a vztahy Frenkela (viskózní tok, ne pro SSS), Kuczinski, Kingery-Berg, Coble a Zener.

#### 4.2 Slinování s kapalnou fází (liquid-phase sintering LPS) a zesklnění (vitřifikace)

Dihedrání úhel  $\varphi$  (obvykle menší než u SSS) definován jako  $\gamma_{SS} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\varphi}{2}$ , kde  $\gamma_{SL}$  = mezifázová energie (solid-liquid) a kontaktní úhel (úhel smáčení)  $\theta$  je definován jako  $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$ , kde  $\gamma_{LV}$  = tenze par (liquid-vapor) (→ smáčení, penetrace aglomerátů a rozduřování částic).

*Slinovací stadia a analytické modely:* počáteční (ohřev, tavení, znovuuspořádání částic), střední (rozpuštění a znovuvysrážení – zploštění kontaktů / tvarová akomodace / model Kinergyho, Ostwaldovo zrání a splývání zrn), konečné (slinování skeletu a zhrubnutí – růst zrn buď řízený reakcí, tj. podle závislosti s druhou odmocninou času, nebo řízený difúzí, tj. podle závislosti s třetí odmocninou času / Lifshitz-Slyzov-Wagnerův model).

Při typickém LPS je obsah kapalné fáze (taveniny) maximálně 15 vol.%. Pokud je obsah kapalné fáze vyšší, nejméně 25–30 vol.% (ale může být i mnohem vyšší, např. 50–80 vol.% u porcelánu) se tento proces nazývá *vitřifikace*. Vitřifikace (kde samotný viskózní tok stačí k úplnému zhuštění – Frenkelův model v počátečním stadiu, Schererův model ve středním stadiu a Mackenzie-Shuttleworthův model v konečném stadiu) je běžný proces probíhající při výpalu tradiční keramiky na bázi jílových surovin.

#### 4.3 Slinování podporované vnějším tlakem

Vnější tlak může způsobit zvýšení hnací síly (která spočívá v snížení celkové povrchové energie náhradou volného povrchu hranicemi zrn) pro zhušťování bez zvýšení rychlosti růstu zrn. Modely slinování podporovaného tlakem (např. žárové lisování a izostatické žárové lisování) jsou založeny na rovnicích creepu (Nabarro-Herringův creep objemovou difúzí, Coblův creep difúzí na hranicích zrn).

**Cvičení:** Seznamte se s metodou mikroskopické obrazové analýzy, studujte výsledky získané touto metodou (pórovitost a velikost pórů) vyhodnocené za použití *komerčního softwaru G<sup>®</sup>* a srovnajte tyto výsledky s hodnotami získanými pomocí Archimedovy metody (pórovitost) a rtuťové porosimetrie (pórovitost a velikost pórů). Diskutujte vzájemné rozpory. *Dodatečné explicitní otázky:*

- Jaké velikostní charakteristiky měříme při použití mikroskopické obrazové analýzy a jak mohou být tyto velikosti převedeny na skutečné 3D velikosti stanovené např. tomografickými technikami?
- Jaké jsou nezbytné předpoklady (praktické i teoretické) pro získání spolehlivých hodnot pórovitosti metodou mikroskopické obrazové analýzy?
- Souvisí hodnota pórovitosti ve vypáleném keramickém tělese se smrštěním probíhajícím v průběhu slinování? Pokud ano, jak?
- Jak rostou zrna v průběhu slinování? Mohou se póry zvětšovat během slinování? Pokud ano, jak?