

## Přehledný referát

### MECHANICKÁ AKTIVÁCIA TUHOFÁZOVÝCH PROCESOV MLETÍM A JEJ VÝZNAM PRE VYSPELÉ TECHNOLOGIE VÝROBY KERAMICKÝCH MATERIÁLOV

KLÁRA TKÁČOVÁ A NADEŽDA ŠTEVULOVÁ

*Banický ústav SAV, Solovjevova 45, 043 53 Košice*

#### 1. ÚVOD

Mletie patrí k základným operáciám pri príprave a homogenizácii štartovacích práškov pre výrobu keramických materiálov. Formovanie povrchu, hromadenie nerovnovážnych porúch a mechanochemické reakcie tvoria súbor premien mletej látky, ktoré významne ovplyvňujú priebeh vysokoteplotných procesov tuhofázovej syntézy a spekania. Z hľadiska cieľových vlastností keramického materiálu môže byť uplatnenie spomínaných vplyvov hodnotené kladne i záporne. Poznanie zákonitostí štruktúrnych a energetických premien tuhých látok pri mletí a ich vplyvu na kinetiku tuhofázových reakcií a spekania patrí medzi základné úlohy pri cieľavedomom riadení operácie mletia a môže sa stať aj zdrojom inovácie keramických postupov.

V snahe prispieť k riešeniu tejto úlohy predkladáme súbor literárnych poznatkov zahrňujúci všeobecné informácie o osobitostiach mechanochemických premien tuhých látok pri mletí a uvádzame príklady mechanickej aktivácie tuhofázovej syntézy a spekania pri príprave keramických materiálov.

#### 2. MECHANOCHEMIA TUHÝCH LÁTOK

Prvú zmienku o mechanochemii ako samostatnej vednej disciplíne nájdeme v Ostwaldovej „Príručke všeobecnej chémie“ [1], ktorá vyšla na počiatku nášho storočia. Pri systematizácii chemických disciplín podľa spôsobu ich energetickej dotácie upozornil na deje prebiehajúce účinkom mechanickej energie.

Ak v súlade s Ostwaldom definujeme mechanochémiu ako náuku o fyzikálnochemických premenách a chemických reakciách prebiehajúcich účinkom mechanickej energie, potom sem radíme také vzájomne sa líšiace procesy, ako sú chemické reakcie a fázové premeny pri vysokých tlakoch, reakcie iniciované ultrazvukom, chemické premeny pri trení strojových súčastí apod.

Odlišnosti v agregátnom stave hmotných systémov a v povahe mechanických polí mimoriadne komplikujú formuláciu teoreticky zvažovaných kritérií pre systematizáciu mechanochemických procesov.

Na súčasnom stupni poznania sa javí navšeobecnejším členenie podľa spôsobu zaťažovania na deje prebiehajúce v stálych a v premenlivých mechanických poliach. Spôsob zaťažovania totiž určuje rýchlosť absorpcie energie [2].

Účelné je aj členenie mechanochemických procesov podľa skupenského stavu systému, v ktorom prebiehajú. Pri takomto členení je potrebné zohľadniť termodynamické a kinetické osobitosti tuhofázových reakcií, vyplývajúcich z malej pohyblivosti stavebných prvkov štruktúry [3, 4].

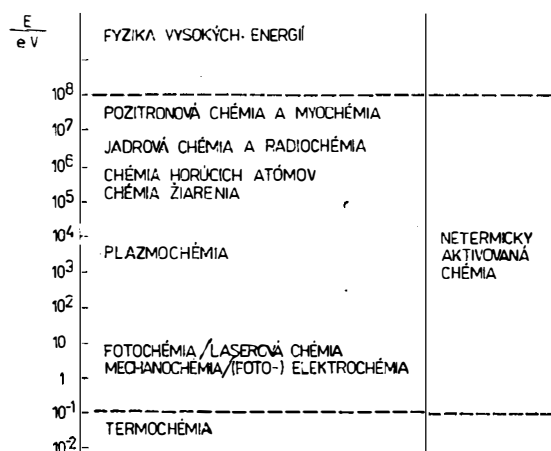
Mechanochemické procesy pri zjemňovaní tuhých látok študuje tribochémiá. Názov vznikol historicky, pretože mechanochemické reakcie sa prvýkrát pozorovali pri kombinovanom namáhaní tuhých látok tlakom a šmykom počas rozotierania. V súčasnosti, keď je známe, že obdobné efekty je možné vyvolať aj namáhaním úderom a nárazom, sa zdôrazňuje formálny charakter spomínaného názvu a tento sa systematicky využíva len v nemeckej literatúre.

Počiatky „tribochémie“ sú spojené s prácou Carey-Lea [5], ktorý popísal rozklad halogenidov vzácnych kovov a ortuti pri rozotieraní. Pretože pri ohreve  $\text{HgCl}_2$  sublimuje a  $\text{AgCl}$  sa tavia v nerozloženom stave, bolo zrejmé, že pozorované rozklady nepatria medzi termicky aktivované procesy.

Rozvoj mlecej techniky v druhej polovici nášho storočia vytvoril podmienky pre uskutočnenie celého radu mechanochemických reakcií, počnúc jednoduchými rozkladmi až po zložité syntézy z viaczložkových sústav. Medzi mechanochemickými reakciami, prebiehajúcimi bez vonkajšieho ohrevu sú popísané aj také, ktorých afinita je v širokom rozmedzí teplôt záporná [6]. Klasickým príkladom je oxidácia zlata v atmosfére  $\text{CO}_2$ .

Mechanochemické reakcie sa odlišujú od termicky aktivovaných pochodov svojim priebehom a ich rýchlosť v niektorých prípadoch prevyšuje rýchlosť termicky aktivovaného deja o 2 až 3 poriadky.

Priebeh mechanochemickej reakcie je možné obvykle rozdeliť na kontaktné a bezkontaktné štádium. V kontaktnom štádiu, prebiehajúcim počas mletia, rýchlosť narastá, až kým sa dosiahne stacionárny stav, v ktorom reakcia zotrva počas pôsobenia de-



Obr. 1. Netermicky aktivované procesy.

formačných síl. Po odl'ahčení reakčná rýchlosť klesá. Pokles býva pozvoľný, preto hovoríme o doznievaní mechanochemickej reakcie pri bezkontaktnej aktivácii. Jav bezkontaktnej aktivácie nasvedčuje tomu, že časť mechanickej energie pohltenej v kontaktnej fáze sa konzervuje v porušenej štruktúre. Preto látky vyznačujúce sa zmenenou reakčnou spôsobilosťou aj po odl'ahčení označujeme ako mechanicky aktivované.

Mechanochemia sa úrovňou excitačných procesov radí na najnižší stupeň netermicky aktivovanej chémie (obr. 1). Vybudenie atómov účinkom mechanickej energie však prevyšuje energiu termickej aktivácie o 1 až 2 poriadky [7]. Podobne ako vo všetkých odvetviach netermicky aktivovanej chémie sa aj v mechanochemii stretávame s kombinovaným energetickým pôsobením, na ktorom sa podieľa tepelná energia uvoľnená pri disipácii.

Ciel'avedomé riadenie mechanochemických premien pri mletí predpokladá poznanie mechanizmu, ktorým sa mechanická energia mení na chemickú energiu v kontaktnom štádiu aktivácie a spôsobu, akým sa konzervuje v štruktúre mechanicky aktivovanej látky po odl'ahčení. Riešenie tejto úlohy komplikuje mnohotvárnosť dejov, ktoré prebiehajú pri namáhaní, ich odlišná energetická úroveň a trvanie.

Pri pružnej deformácii dochádza k reverzibilnej zmene rozloženia stavebných častíc a mriežkových porúch. Zmena medziatomárných vzdialeností a väzbových uhlov je spojená s akumuláciou pružnej energie, ktorá dotuje návrat stavebných častíc do rovnovážnych polôh. Premena mechanickej energie na chemickú v tomto štádiu je spojená s deformáciou elektrónových obalov a s vybudením vibračných stavov účinkom tepla, ktoré sa uvoľní pri relaxácii pružných napätí [8].

Plastická deformácia je proces spojený s pohybom, interakciou a akumuláciou mriežkových porúch, pre-

dovšetkým dislokácií. Podobne ako pri elastickej aj pri plastickej deformácii dochádza k tepelnej relaxácii časti pružných napätí. Ich časť sa však uchováva v nevratne pretvorenej štruktúre aj po odl'ahčení.

Miestami maximálnej koncentrácie pružných napätí sú mikrotrhliny vznikajúce pri vzájomnej interakcii dislokácií a pri ich hromadení na prekážkach [9].

V štádiu vynúteného rastu mikrotrhliny sa napätia koncentrujú v jej hrote. Vynútený rast prebieha po určitý kritický rozmer (Griffithova dĺžka), pri ktorom sa lokálne napätia vyrovnajú povrchovej energii lomových plôch. Po dosiahnutí kritického rozmeru sa trhlinka samovoľne šíri do lomu.

Extrémne napätia v čele šíriacej sa trhliny sú sprevádzané lokálnym ohrevom. Pri veľkých rýchlostiach šírenia sa trhliny a malej tepelnej vodivosti látky lokálne teploty pred čelom trhliny môžu dosahovať hodnoty poriadku  $10^5$  K [6]. Za uvedených podmienok sa elektróny ocitajú v spojitom spektre energií zodpovedajúcom ionizácii atómov. Hmota sa nachádza v extrémne neusporiadanom stave podobnom plazmatickému, keď dochádza k exoemisii elektrónov a fotónov.

Podobné efekty sa pozorovali aj pri namáhaní rýchlymi nárazmi a údermi, keď v submikroskopických objemoch kontaktu dochádza ku kvaziadiabatickej akumulácii energie. Lokálny rozohrev na teploty poriadku  $10^4$  K a experimentálne pozorované javy emisie elektrónov, fotónov, iónov a radikálov sa stali podnetom pre vytvorenie tzv. magma- alebo triboplazma modelu. Model vytvorený P.A. Thiessenom [10] pre vysvetlenie spojitosti medzi elementárnymi excitačnými dejmi a aktiváciou tuhofázových procesov pri namáhaní nárazom a úderom je možné rozšíriť na všetky prípady, keď kvaziadiabatická akumulácia energie pri namáhaní spôsobí extrémny lokálny rozohrev. V súlade s poznatkami o mechanizme šírenia sa trhliny je možné predpokladať, že mechanochemické premeny pri lome sú stimulované impulzným vzrastom teploty i tlaku [9].

Od 40. rokov nášho storočia vznikol celý rad fenomenologických modelov mechanickej aktivácie tuhofázových procesov, ktoré sú podrobne popísané napr. v prácach [2, 4, 6, 11]. Najvšeobecnejší je hierarchický model, ktorý radí elementárne excitačné procesy do stupňov podľa ich energie a času trvania [12] (tab. I).

Na najvyššom stupni hierarchie je triboplazma so životnosťou  $10^{-11}$ – $10^{-7}$  s. Extrémne malé objemy, v ktorých je lokalizovaná, neumožňujú korektný popis chemických dejov pomocou termodynamiky. Chemické reakcie v triboplazme majú stochastickú povahu.

Na stredný stupeň hierarchie zaraďujeme deje s nižšou úrovňou excitácie a dlhšou dobou životnosti, ktorých lokalizácia zasahuje až mikroskopické objemy. Ak vychádzame z predstavy triboplazmy, potom tieto stavy lokalizujeme na jej okraj (okrajová plazma), alebo predpokladáme ich vznik v štádiu ochlade-

nia (post-plazma). Na tejto úrovni prebiehajú napr. procesy **spriahnuté s** rýchlymi exergonickými reakciami rekombinácie plazmových elementov. Príkladom je **stabilizácia aktívnych centier** pri relaxácii vybudovaných **povrchových stavov**.

Na **strednej úrovni** energie a životnosti prebieha celý rad ďalších elementárnych procesov, ako je napr. **propagácia a interakcia** dislokácií, lom, **propagácia a emisia fotónov**, tvorba tzv. „**horúcich škvŕn**“ pri vzájomnom **trení častíc s** lokálnymi teplotami  $10^3$  K. Na tomto **stupeň prebiehajú** aj mechanochemické reakcie a **fázové premeny**, **spriahnuté s** elementárnymi excitačnými **procesmi**. Vzhľadom na objemy, v ktorých prebiehajú a **na životnosť** elementárnych excitačných procesov **môžeme predpokladať**, že v ich priebehu dochádza k **lokálnemu ustáleniu** rovnovážnej distribúcie energie medzi molekulami. Podľa Prigogina a Defaya [13] je **takto splnená** podmienka pre termodynamickú definíciu entropie. Preto je možné mechanochemické **premeny spriahnuté s** disipačnými procesmi popísať zákonitostami **reverzibilnej** termodynamiky.

Na **najnižšom** stupni hierarchie sú stavy blízke sa termodynamickému **rovnováhe**. V takomto metastabilnom **stave sa** tuhá látka nachádza v štádiu **bezkontaktnéj aktivácie**. **Pružné napätia**, ktoré ostávajú

po **odľahčení** akoby „**zmrazené**“ v okolí časovo stabilných porúch sú **zdrojom** nadbytočnej Gibbsovej energie. Táto sa **uvolňuje** v mnohostupňovom procese **nerovnovážnych dejov** počas „**stárnutia**“ práškov, alebo sa **využije** pre energetickú **dotáciu** tuhofázových procesov prebiehajúcich v **bezkontaktnom štádiu** aktivácie [14]. Vzhľadom na **extrémne malú** rýchlosť **nerovnovážnych procesov** prebiehajúcich pri stárnutí je **pripustný** popis termodynamického stavu práškovej látky v **bezkontaktnom štádiu** aktivácie zákonitostami **klasickej termodynamiky**.

### 3. MECHANICKÁ AKTIVÁCIA TUHOFÁZOVEJ SYNTÉZY A SPEKANIA KERAMICKÝCH ŠTARTOVACÍCH PRÁŠKOV

Mechanická aktivácia našla **uplatnenie** v celom rade priemyselne významných procesov, **včetně výroby** tradičnej keramiky [4], [6], [15]. **Vyspelé** technológie **uprednostňujú** zložité **preparačné postupy** založené na **kondenzácii** reagujúcich zložiek z **kvapalnej či** plynnej fázy [16–22]. Tieto postupy **umožňujú** požadovanú **reguláciu** zrnitosti, tvaru častíc a **reprodukcii** chemického zloženia práškovej látky.

**Príprava štartovacích práškov** tradičnými keramickými postupmi je v mnohých prípadoch **komplikovaná** dejmi, prebiehajúcimi pri **vysokej** reakčnej teplote. Takými sú napr. **anomálny vzrast** zŕn, **spečenie** práškového produktu alebo **porušenie** jeho **stechiometrie** v dôsledku **vyparenia** niektorej zložky.

Mechanochemia ponúka **dva základné spôsoby** riešenia problémov syntézy zo zmesi tuhých látok: Je to **zníženie** reakčnej teploty účinkom **intenzívneho mletia** reakčnej zmesi, alebo **mechanická aktivácia** **hrubokrystalického produktu** pred spekaním.

#### 3.1. Mechanochemická stimulácia syntézy štartovacích práškov pre prípravu keramických materiálov

Je známe, že **väčšina** tuhofázových reakcií by **mohla** prebehnúť pri **laboratórnej** teplote alebo pri **teplotách**, ktoré sú **podstatne nižšie** ako sú **teploty** ich **reálneho priebehu**, ak by bolo možné **dokonalé** premiešanie reakčných partnerov na **molekulárnej úrovni** a priebeh reakcie by **nebol brzdený** vrstvou **tuhého produktu**.

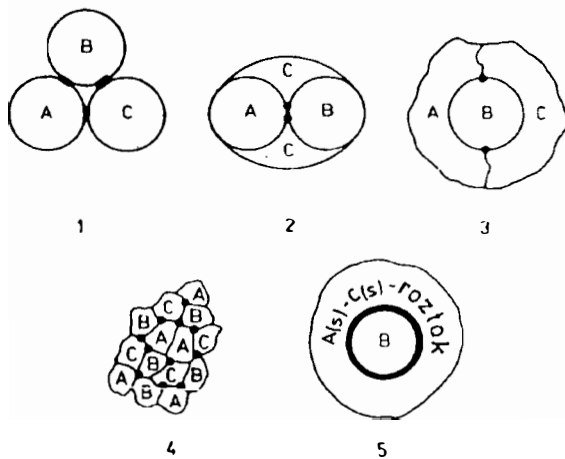
Reakcie v zmesiach tuhých látok **prebiehajú** v **počiatočnom štádiu** na miestach kontaktu medzi **reaktantami**. Ich **rýchlosť** v tejto fáze **závisí** od **plochy** a **tesnoty** vzájomných kontaktov. Keďže je **rýchlosť** difúzie v tuhých látkach **veľmi malá**, môže sa **reakcia** **zabrzdiť** už vo **včasných štádiách** rozvoja aj **vtedy**, keď je **plocha** kontaktov medzi **časticami** **dostatočne veľká** a **tesnosť** kontaktov ešte **nie je významnejšie** narušená **tvoriacim sa produktom**.

**Rýchlosť** difúzie, ktorá v mnohých prípadoch **závisí** od **množstva** a **pohyblivosti** dislokácií, je **možné zvýšiť**

Tabuľka 1

Relaxačné časy excitačných procesov v mechanicky namáhaných tuhých látkach

Excitačný proces	Relaxačný čas [s]	Rýchlosť [ $m s^{-1}$ ]
Impakt	$10^{-6}$	
Triboplazma	(podľa Hertza)	
Výboj plynov	$10^{-11} - 10^{-7}$	
„Horúce škvŕny“	$10^{-7}$	
Elektrostatické nabíjanie	$10^{-3} - 10^{-4}$	
Emisia exoelektrónov	$10^2 - 10^5$	
Triboluminiscencia (fluorescencia fosforescencia)	$10^{-6} - 10^{-5}$	
Mriežkové vibrácie (pri QK)	$10^{-7} - 10^3$	
Čerstvý povrch pri $1.3 \times 10^{-4}$ Pa	$10^{-9} - 10^{-10}$	
Excitované metastab. stavy	1– $10^2$	
Lom	$10^{-6}$	
Pohyb dislokácií	$10^{-3} - 10^{-2}$	$10^{-3} - 10^2$



Obr. 2. Schematické znázornenie vzájomných kontaktov v trojkomponentných zmesiach. 1 – dvojkontakty nedeformovaných častíc, 2–4 vytváranie trojných kontaktov počas plastického tečenia jednej, dvoch alebo troch komponent, 5 – kontakt komponenty B s tuhým roztokom A a C [11].

intenzívnym namáhaním i ohrevom. Preto je pochopiteľné, že intenzívne mechanické namáhanie pri mletí a s ním spojený lokálny rozohrev na miestach kontaktu stýkajúcich sa častíc, tzv. horúcich škvŕn („hot spots“), urýchľujú vnútornú difúziu. Tento účinok sa v mechanochemii označuje ako transportný efekt („transport effect“) [23–25].

Zatiaľ, kým je rýchlosť tuhofázovej reakcie určená množstvom a plochou vzájomných kontaktov reagujúcich látok, vážnu úlohu hrá mikroplastická deformácia jednej alebo viacerých komponentov reakčnej zmesi. Zmeny geometrie partikulárnej sústavy v dôsledku plastickej deformácie častíc pri mletí je možné znázorniť modelom, ktorý sa vypracoval pre zložitý prípad trojzložkovej zmesi [11] (obr. 2). Keďže je vytvorenie trojitých kontaktov medzi časticami málo pravdepodobné (obr. 2/1), syntéza vo viackomponentných systémoch prebieha cez celý rad medzistupňov, ktorých sa zúčastňujú aj taveniny alebo pary reagujúcich látok. Preto je možné takéto reakcie uskutočniť len pri vysokých teplotách a dlhých reakčných časoch. Ak pri mechanickej aktivácii dochádza k plastickej deformácii jedného alebo viacerých reaktantov, bodové kontakty sa menia na rozhrania. Potom je možná tvorba priamych kontaktov medzi tromi i viacerými zložkami reakčnej zmesi (obr. 2/2–2/5).

V pokročilejších štádiách rozvoja reakcie je tesnosť kontaktov narušovaná tvoriacim sa tuhým produktom a vnútorná difúzia cez produkt sa stáva limitujúcim štádiom procesu. Pri rastúcej hrúbke produktu môže dôjsť k úplnému zabrzdzeniu tuhofázovej reakcie a do-reagovanie si vyžiada teploty, pri ktorých niektorá zo zložiek reaguje v tavenine alebo v parách.

Pri cyklickom namáhaní počas mletia kontakty medzi časticami periodicky zanikajú a opätovne sa obnovujú. Pri vzájomných zrážkach, otieraní a zdobňovaní reagujúcich častíc dochádza k olupovaniu tuhého produktu z ich povrchu. Reakčný povrch sa neustále obnovuje, čím sa odstráni brzdenie reakcie difúziou cez tuhý produkt. Jedná sa o tzv. efekt čerstvých povrchov [26] („fresh surface effect“).

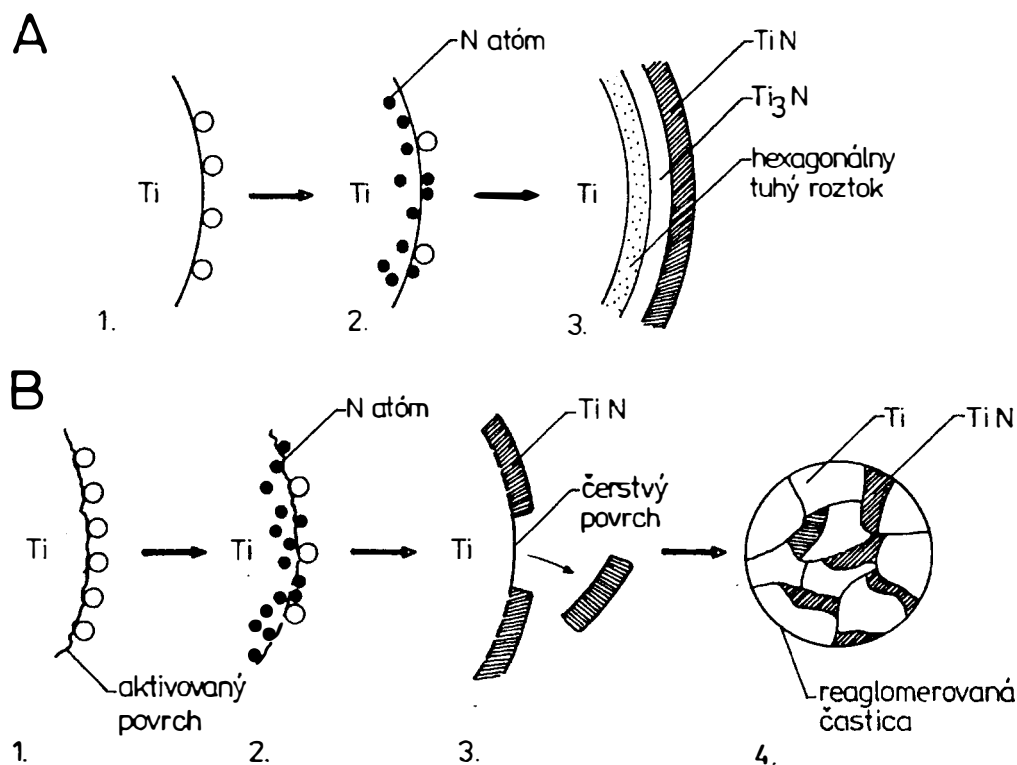
Plynuité obnovovanie čerstvého reakčného povrchu a urýchlenia difúzných pochodov v tuhom reaktante spôsobuje, že sa mechanochemické reakcie vyznačujú tzv. bezdifúznou kinetikou. Takýto mechanizmus umožnil uskutočniť celý rad syntéz tuhofázovým mechanizmom a to aj bez vonkajšieho ohrevu reakčnej zmesi počas mletia. V technologicky prijateľnom čase je stupeň mechanochemickej konverzie nízky. Pre mechanicke aktiváciu tuhofázových reakcií sa preto v praxi využíva intenzívne homogenizačné mletie reaktantov pri súčasnom alebo následnom ohreve reakčnej zmesi.

Intenzívne mletie pri súčasnom ohreve reakčnej zmesi je vhodnou metódou voľby vo všetkých prípadoch, keď sa mechanochemická reakcia vyznačuje teplotnou citlivosťou. V závislosti od typu chemickej reakcie sa ohrev reakčnej zmesi dosahuje špeciálnou úpravou mlyna, alebo využitím reakciou uvoľneného tepla.

Mletie pri vonkajšom ohreve mlyna sa osvedčilo napr. pre riešenie zložitej úlohy prípravy Li-Mn-Mg feritu z reakčnej zmesi karbonátov Li a Mn a oxidov Mg a Fe. Vzhľadom na faktory brzdiace difúzne pochody vo viackomponentných zmesiach a na brzdenie reakcie tuhým produktom, prebieha termicky aktivovaná syntéza po predchádzajúcom homogenizačnom mletí pri teplotách 970–1173 K. Vyparovanie niektorej z komponent pri týchto teplotách znemožňuje udržať štandardné zloženie a funkčné vlastnosti produktu. Inovácia postupu, ktorá spočívala v homogenizačnom mletí za súčasného ohrevu mlyna, umožnila znížiť reakčnú teplotu o 200 K a prípravu produktu reprodukovateľnej kvality s vlastnosťami vhodnými pre výrobu pamäťových prvkov počítačov [27, 28].

Technicky výhodné sú prípady, keď pre ohrev reakčnej zmesi v mlyne môžeme využiť teplo uvoľnené v niektorom reakčnom stupni. Pre tento účel sa osvedčili mechanochemické reakcie s explozívnyim priebehom, medzi ktoré sa radí mechanochemická redukcia niektorých oxidov kovovým horčíkom [29].

Redukcia oxidov tvorí medzistupeň pri preparácii karbidov, nitridov a ďalších obtiažne taviteľných zlúčenín [30–32]. Keďže tieto reakcie v konvenčnom prevedení prebiehajú pri extrémne vysokých teplotách, možnosť využitia exoejektu redukčného stupňa pre mechanochemickú modifikáciu postupu sa stretol s veľkým záujmom výskumníkov. Experimentami popísanými v práci [33] sa dokázalo, že mletím v zmesi



Obr. 3. Schematický diagram mechanizmu parciálnej nitrídácie (A – konvenčný termický postup, B – mechanochemický postup) [36].

$SiO_2$ , Mg a uhlíkatej substancie (sadza, uhl'ovodíky) je možné uskutočniť mechanochemickú syntézu SiC bez vonkajšieho ohrevu mlyna. Zistilo sa, že stupeň konverzie je závislý od povahy uhlíkatej substancie. Reakcia prebehla so 100 percentným výťažkom pri mletí zmesi  $SiO_2$  a Mg v prostredí hexametyléntetraamínu. Podobný efekt sa docielil pri mletí zmesi  $WO_3$  a kovového horčíka v prostredí uhl'ovodíkov [34].

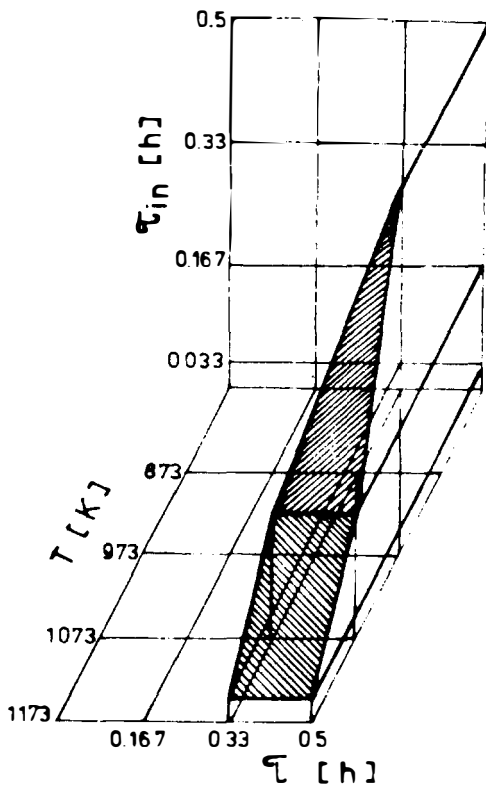
Kombinácia mletia a ohrevu sa osvedčila aj pre urýchlenie reakcií medzi tuhou a plynnou fázou. Takýto priaznivý efekt sa zistil napr. pri parciálnej nitrídácii titánu a zirkónu. Podľa údajov práce [35] reakcia prebieha pri 973 K vo vibračnom mlyne, ktorého konštrukcia umožňuje kontrolu parciálneho tlaku dusíka. Zistené rozdiely v štruktúre reakčných produktov získaných konvenčným a mechanochemickým postupom sa vysvetľujú schémou (obr. 3), ktorá v prípade mechanicky aktivovaného postupu uvažuje uplatnenie diskutovaných efektov urýchlenia difúzie účinkom transportného efektu a efektu čerstvých povrchov [36].

V prevažnej väčšine prípadov je štádium mechanickej aktivácie oddelené v čase od termicky aktivovaného pochodu.

Priaznivý vplyv mechanickej predaktivácie reakčnej zmesi je možné ilustrovať na príklade syntézy

karbidu titánu z elektrolytického práškového Ti a sadzi [37]. Reakcia prebieha v atmosfére argónu pri teplote 1173 K po dobu 2 hodín za vzniku relatívne hrubokryštalického produktu. Ak sa reakčná zmes podrobí intenzívnemu predmletiu v planetárnom mlyne, reakcie prebehne po krátkej indukčnej perióde explozívne. Z obrázu 4 je zrejmé, že dĺžka indukčnej periódy sa mení v závislosti od teploty a od času mletia v rozmedzí 2 až 30 minút. Efektívna aktivácia začína po 20 minútach mletia, keď sa syntéza ukončí pri teplote 1073 K. Predĺžením mletia na 30 minút sa reakčná teplota zníži o ďalších 100 K (obr. 5) a indukčná perióda sa skrúti na 2 minúty. V dôsledku poklesu reakčnej teploty a skrútenia času výdrže sa získal jemnokryštalický TiC zrnitosti 0,15–2  $\mu m$ . Častice mikrometrických rozmerov predstavujú spečence. Ich rozrušenie krátkodobým mletím v gul'ovom mlyne umožní prípravu prášku s úzkym rozdelením zrnitosti v rozmedzí 0,15–0,22  $\mu m$ .

Efekt intenzívneho homogenizačného predmletia reakčnej zmesi na priebeh tuhofázovej syntézy sa vysvetľuje tak, že okrem porušenia štruktúry reaktantov dochádza počas mletia aj k ich parciálnej konverzii. Zárodoky produktu, podobne ako štruktúrne poruchy, sú miestami koncentrácie pružných napätí



Obr. 4. Zmena indukčnej periódy  $\tau_{in}$  v tuhofázovej syntéze karbidu titánu v závislosti od teploty  $T$  a od času homogenačného mletia  $\tau$  zmesi Ti-C [37].

a predstavujú centrá pre ďalší rozvoj reakcie v následnom termicky aktivovanom štádiu.

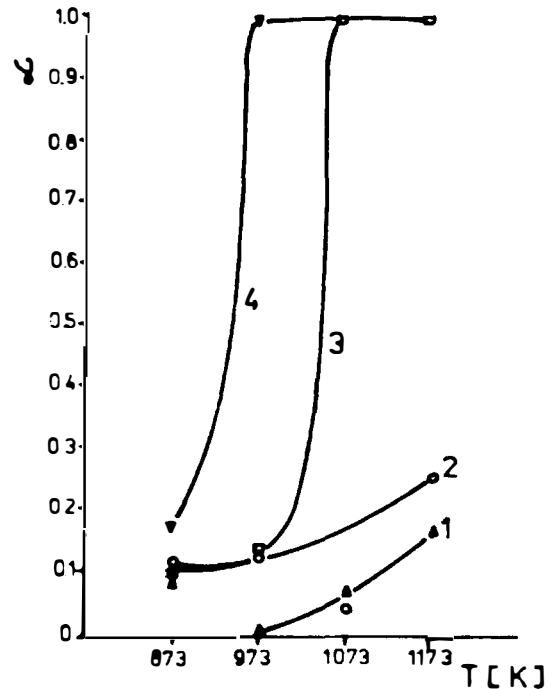
### 3.2. Mechanická aktivácia procesu spekania

Vplyv mletia na kinetiku spekania sa študuje od konca 50. rokov. Práce prvého obdobia boli venované prevažne spekaniu oxidov a alumosilikátov [38–44].

S rozvojom vyspelých technológií výroby keramických materiálov dochádza k obmene skúmaných systémov a k vytváraniu nových výskumných centier. V odbornej literatúre 80. rokov sa množia japonské a americké práce, zamerané na mletie a aktiváciu neoxidických práškov pre výrobu funkčnej a konštrukčnej keramiky [45–76].

Práce z oblasti tradičnej i technologicky vyspelej keramiky zhodne ukázali, že mletím je možné znížiť teplotu spekania o 100–200 K pri nezmenených alebo dokonca aj zlepšených cieľových vlastnostiach keramického materiálu.

Z podrobnejšej analýzy literárnych prameňov vyplýva, že zmeny rozmeru, morfológie a štruktúry vyvolané mletím ovplyvňujú všetky štádiá konsolidácie partikulárnej sústavy. Snaha o podrobnejšie poznanie

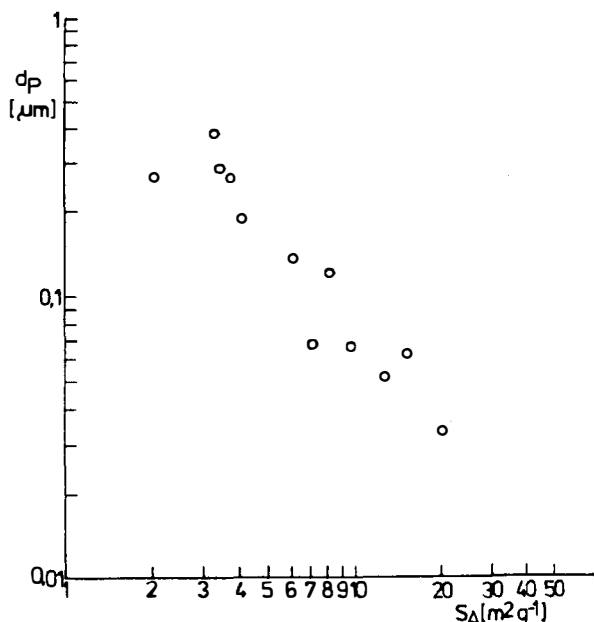


Obr. 5. Stupeň konverzie  $\alpha$  v závislosti od reakčnej teploty  $T$  pre neaktivovanú zmes Ti-C (1) a pre vzorky homogenizované v planetárnom mlyne po dobu: 0,167 h (2), 0,333 h (3) a 0,5 h (4) [37].

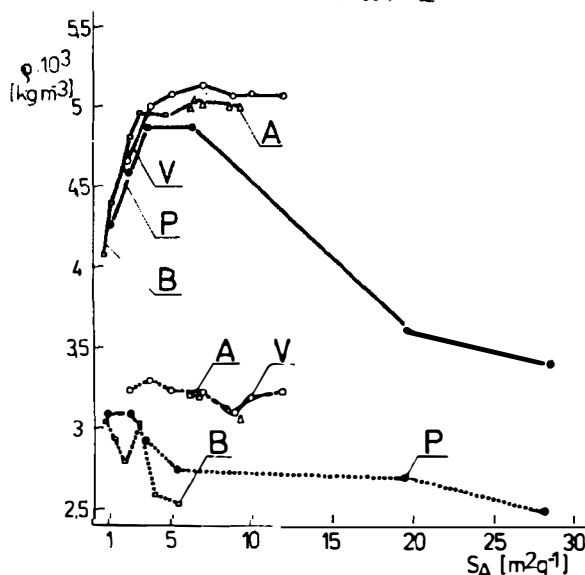
spomínaných vplyvov na jednotlivé štádiá konsolidácie partikulárnej sústavy sa stala motívom pre celý rad experimentov.

Vzťahy medzi jemnosťou prášku a štruktúrou surového kompaktu sú relatívne jednoduché. Príkladom je závislosť získaná pri testovaní 12 komerčných práškov  $\text{Si}_3\text{N}_4$  s hodnotami špecifického povrchu 3 až 20  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  [53] (obr. 6). Vzorky sa podrobili izostatickému lisovaniu za studena pri dvojminútovej výdržii na 0.2  $\text{kg m}^{-2}$ . Reprezentatívny rozmer pórov sa vypočítal z distribúcie početnosti pórov v rôznych rozmerových triedach pri stanovení ortuľovou porozimetriou. Je zrejmé, že z hľadiska lisovateľnosti je výhodný čo najväčší povrch, resp. čo najmenší rozmer častíc. Z hľadiska celkového procesu spekania a jeho výsledného efektu však jestvujú ohraničenia aj pre dolný rozmer častíc. Pôvod týchto ohraničení je treba hľadať v rastúcej aktivite povrchu.

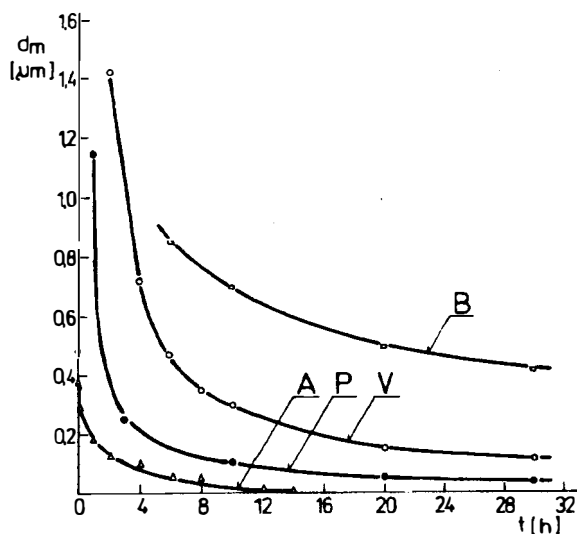
S rastúcou jemnosťou a povrchovou aktivitou častíc rastie hustota surového kompaktu a rýchlosť povrchovej difúzie pri spekaní. Nepriaznivým dôsledkom rastúcej aktivity povrchu je aglomerácia častíc v surovom kompakte a interakcia povrchových centier s molekulami mobilnej fázy. Oba spomínané deje môžu vyvolať zhoršenie vlastností keramického materiálu: prvý z nich spôsobuje anomálny rast zrn pri spekaní,



Obr. 6. Vzťah medzi reprezentatívnym rozmerom pórov  $d_p$  a špecifickým povrchom  $S_A$  komerčných práškov  $Si_3N_4$  [53].



Obr. 8. Hustota surového (prerušované čiary) a slinutého (plné čiary) kompaktu  $\rho$  v závislosti od špecifického povrchu  $S_A$  práškoveho feritu bária (A - atritor, B - gul'ový mlyn, V - vibračný mlyn, P - planetárny mlyn) [55].



Obr. 7. Kinetika zjemňovania feritu bária (A - atritor, B - gul'ový mlyn, V - vibračný mlyn, P - planetárny mlyn) [55].

druhý hromadenie nečistôt na hranici zŕn polykryštalického materiálu. Racionálna hranica jemnosti sa pre každý materiál volí po experimentálnom posúdení kladných i záporných vplyvov. Pre  $Si_3N_4$  sa považuje za priaznivé rozmedzie špecifických povrchov 15 až 20

$m^2 g^{-1}$ , ktoré zodpovedá ekvivalentnému sférickému polomeru cca  $0,1 \mu m$ .

S podobnými nárokmi na jemnosť sa stretávame aj u iných látok. Z obr. 7, kde je porovnaná kinetika zjemňovania feritu bária v rôznych mlynoch je zrejmé, že pre mletie na takéto extrémne jemnosti sa nehodia klasické zariadenia typu otáčavých mlynov. Požadované jemnosti sa dosiahnu v zariadeniach intenzívneho mletia [54, 55], t.j. v mlynoch, v ktorých je objemová energia rozpojovania niekoľkonásobne vyššia ako v klasických mlynoch [4].

Typová rozmanitosť moderných mlynov a konštrukčné úpravy umožňujúce variovať veľkosť pôsobiacich síl, rýchlosť a frekvenciu zaťažovania vytvárajú priaznivé podmienky pre experimentálne štúdium vzťahov medzi štruktúrou štartovacích práškov a vlastnosťou kompaktu. Z obr. 8 je zrejmé, že vplyv spôsobu mletia na objemovú hustotu surového a najmä slinutého kompaktu sa prejaví aj pri porovnateľnej veľkosti povrchu štartovacieho prášku. Vysvetlenie je treba hľadať v odlišnej koncentrácii, priestorovom rozložení a tepelnej stálosti nerovnovážnych porúch vznikajúcich pri odlišných externých podmienkach namáhania v rôznych mlynoch.

Vplyv štruktúrnych a elektrónových porúch na jednotlivé fázy spekania sa podrobne študoval u práškov  $Si_3N_4$  namáhaných tlakovými vlnami v explóznejskej komore [56]. RTG difrakciou sa dokázalo, že intenzívne namáhanie spôsobuje drobenie zŕn a blokov mozaikovej štruktúry a vyvoláva vznik mikronapätí v mriežke.

Metódou ESR sa identifikovali paramagnetické povrchové centrá. Sledovaním rozmeru blokov mozaikovej štruktúry, mriežkových napätí a koncentrácie paramagnetických centier pri rôznych teplotách sa zistilo, že poruchy vnesené v štádiu deformácie sa vyznačujú veľkou tepelnou stálosťou. Ich odžihanie sa začína až pri 1573 K. Tlakové vlny dosahujúce desiatky GPa spôsobujú zhutnenie materiálového lôžka a čiastočné spečenie častíc účinkom disipovaného tepla. Navzdor poklesu plochy povrchu účinkom spomínaných vplyvov, spekatelnosť prášku sa výrazne zlepšila.

Experimenty ukázali, že relatívna hustota kompaktnu narastala s klesajúcim rozmerom blokov mozaikovej štruktúry a s rastúcim mriežkovým napätím.

Priestorové rozloženie porúch sa sledovalo u častíc porušených tlakovými vlnami i mletím v gul'ovom a vo vibračnom mlyne [56, 58]. Topochemickými postupmi sa zistilo, že paramagnetické centrá sa koncentrujú na povrchu, zatiaľ čo mriežkové napätia sa zachovávajú aj po odleptaní povrchových vrstiev. Hĺbka prieniku porúch pod povrch sa mení v závislosti od intenzity deformačných síl; pri namáhaní tlakovými vlnami je hĺbka prieniku najväčšia, pri mletí v gul'ovom mlyne najmenšia.

Riadiacim mechanizmom spekania je hraničná alebo mriežková difúzia vakancií. Ak sú poruchy lokalizované v povrchovej vrstve malej hrúbky, potom sa ich vplyv prejaví len v počiatkových fázach spekania, keď spôsobia urýchlenie povrchovej difúzie. S rastúcou tepelnou stálosťou a hĺbkou prieniku porúch pod povrch rastú možnosti ovplyvnenia mriežkovej difúzie vakancií. S klesajúcim rozmerom zrn sa zmnôžia difúzne dráhy a urýchli sa difúzia po ich hranici. Predpokladá sa [6], že vakancie, ktoré sa pri mechanickej aktivácii tvoria v nerovnovážnych koncentráciách a pri tepelnom procese splyvajú do mikropórov, zanechávajú pri svojej koalescencii a pri migrácii mikropórov tepelne stabilnú dislokačnú sieť. Jej účinky na proces spekania sa prejavajú aj pri teplotách prevyšujúcich stálosť pôvodne vnesených porúch.

Pre ovplyvnenie strednej a konečnej fázy spekania je preto vhodné voliť také podmienky mechanickej aktivácie, pri ktorých sa hromadia tepelne stále objemové poruchy.

#### Literatúra

- [1] Ostwald, W.: *Handbuch der allgemeinen Chemie: I*, Leipzig, 1919, 70.
- [2] Butjagin, P.J.: *Uspechi chimii*, 11 (1971) 1935.
- [3] Engels, S.: *Anorganische Festkörper-Reaktionen*, Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [4] Tkáčová, K.: *Mechanical Activation of Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
- [5] Carey-Lea, M.: *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 37 (1984) 470.
- [6] Heinicke, G.: *Tribochemistry*, Akademie Verlag, Berlin, 1984.
- [7] Stiller, W.: *Nichtthermisch aktivierte Chemie*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1987.
- [8] Hirrt, J.P., Lothe, J.: *Theory of Dislocations*, McGraw Hill, New York, 1968.
- [9] Hayden, H.W., Moffet, W.G., Wulf, J.: *The Structure and Properties of Materials*, Vol. III., Mechanical Behaviour, Wiley Eastern Ltd., New Delhi-Bangalore-Bombay-Calcutta, 1980.
- [10] Thiessen, P.A., Mayer, K., Heinicke, G.: *Principles of Tribochemistry*, Akademie Verlag, Berlin, 1967.
- [11] Avvakumov, E.G.: *Mechaničeskije metody aktivacii chimičeskich procesov*, Nauka - sibirskoe otdelenije, Novosibirsk, 1986.
- [12] Thiessen, K.P.: *Z. phys. Chemie*, 260 (1979) 403.
- [13] Prigogine, J., Defay, R.: *Chemische Thermodynamik*, Leipzig, 1962.
- [14] Mayer, K.: *Physikalisch-Chemische Kristallographie*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1977.
- [15] Juhász, A.Z., Opoczki, L.: *Mechanical Activation of Minerals by Grinding*. Pulverizing and Morphology of Particles. Ellis Horwood in Mining and Mineral Resources Engineering. London 1990.
- [16] Hlaváč, J.: *Silikáty*, 29 (1985) 169.
- [17] Popper, P., Ruddisen, N.S.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60 (1961) 603.
- [18] Segal, D.L.: *Trans. and J. Brit. Ceram. Soc.*, 85 (1986) 184.
- [19] Andrijevsij, R.A., Spivak, I.I.: *Nitrid kremnija i materialy na jevo osnove*, Metallurgija, Moskva, 1981.
- [20] Ogihara, T., Kaneko, H., Hizutani, N., Kato, H.: *J. Mater. Sci. Lett.*, 7 (1988) 867.
- [21] Phule, P.P., Risbud, S.H.: *Mater. Sci. and Eng.*, B3 (1989) 241.
- [22] Segal, D.: Related chemical themes in the synthesis of advanced ceramic materials. In: *Ceram. Mater. Res. Proc. Symp. E - MRS Spring Conf.*, Amsterdam etc. 1989, p. 261.
- [23] Yamaguchi, T., Cho, S.H., Hakomori, M., Kuno, H.: *Ceram. Intern.*, 2 (1976) 76.
- [24] Shirasaki, S., Ochai, Y., Muranaka, K.: *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71 (1968) 1363.
- [25] Lefelstehl, N., Nadiv, S., Lin, I.J., Zimmels, Y.: *Powder Technology*, 26 (1978) 211.
- [26] Boldyrev, V.V.: *J. Chim. Phys.*, 83 (1986) 821.
- [27] Tkačenko, V.A., Leltjuk, L.M., Baškírov, L.A.: *Izv. SO AN SSSR, ser. chim. nauk* 6 (1983) 39.
- [28] Boldyrev, V.V.: *Mechaničeskaja aktivacija pri reakcijach tverdych tel.* In: V.V. Skorochod (ed.), *Svojstva i primenenija disperznych poroškov*, izd. Naukova dumka, Kijev, 1986, s. 69.
- [29] Popovič, A.A., Reva, P.P., Vasilenko, V.N.: *Mechaničeskoje vosstanovlenije vol'framovogo angidrida*, in: *Tezisy doklada VI-ogo Vsesojuznogo soveščeniya po chimii i tehnologii molybdena i vol'frama*, Načik, 1988.
- [30] Popovič, A.A.: *Sravnitel'naja ocenka mehanochimičeskogo sinteza tugoplavkich soedinenij s pozicijou teorii teplovogo vzryva*, in: *Doklady Vsesojuznoj naučno-technologičeskoj konferencii „Mechanochimičeskij sintez“*, izd. Dal'nevostočnogo universiteta, 1988.



- teta, Vladivostok, 1990, s. 41.
- [31] Popovič, A.A., Reva, V.N., Vasilenko, V.N., Popovič, T.A., BELOUS, S.A.: Fizika gorenija i vzryva (1989) 136.
- [32] Popovič, A.A., Reva, V.N., Vasilenko, V.N., Ustinov, V.E., Popovič, T.A., Belous, O.A.: Formirovanije fazovogo sostava tugoplavkikh soedinenij pri mechanochemičeskom sinteze, in: *Doklady Vsesojuznoj naučno-technologičeskoj konferencii „Mechanochemičeskij sintez“*, izd. Dal'nevostočnogo universiteta, Vladivostok, 1990, s. 89.
- [33] Belous, O.A., Popovič, A.A.: Mechanochemičeskij sintez karbida kremnija, in: tamže, s. 71.
- [34] Popovič, A.A., Vasilenko, V.N.: Osobennosti mechanochemičeskogo sinteza karbidov vol'frama, in: tamže, s. 79.
- [35] Okamoto, K., Senna, M.: Solid State Ionics, *32/33* (1989) 453.
- [36] Senna, M.: Finest Grinding and Mechanical Activation for Advanced Materials, in: *Preprints 7th European Symposium „Comminution“*, part I, K. Schönert (ed.) Cankarjev dom, Ljubljana, 1990, s. 21.
- [37] Czajlik, M., Egoričev, K., Ermilov, A.: Sintez karbida titana s primeneniem mehaničeskogo aktivirovanija, in: *Zbornik vedeckých prác VŠT*, M. Jenkut (ed.) Alfa, Bratislava, 1984, s. 145.
- [38] Schrader, R., Kneschke, G.: Silikattechnik *18* (1967) 129.
- [39] Kneschke, G., Schrader, R.: Ber. Dtsch. Keram. Ges., *46* (1969) 8.
- [40] Lewis, D., Lindley, M.W.: J. Amer. Ceram. Soc., *49* (1966) 49.
- [41] Schrader, R., Schneider, F., Weigoldt, E.: Neue Hütte, *13* (1968) 414.
- [42] Budnikov, P.P.: Silikattechnik *12* (1961) 452.
- [43] Schrader, R., Kneschke, G.: Silikattechnik *19* (1968) 172.
- [44] Busch, F.M., Williamson, W.D.: Mineral Mag. J. Mineral. Soc., *34* (1965) 177.
- [45] Kawada, K., Onodera, A.: Amer. Ceram. Soc. Bull., *59* (1980) 1151.
- [46] Uehara, Y.: Funtai Kogaku Kankyu Kaishi, *18* (1981) 266.
- [47] Herbell, T., Glasgow, T.: Ceram. Soc. Bull., *58* (1979) 1171.
- [48] Uehara, Y.: Kagaku Kogaku Ronbushu, *3* (1977) 575.
- [49] Kanno, Y.: Powder Technol., *44* (1985) 93.
- [50] Kanno, Y., Ishii, E.: J. Chem. Soc. Jpn., (1965) 1121.
- [51] Yamoguchi, T., Cho, S.H., Hakomori, M., Kuno, H.: Ceram. Intern, *2* (1976) 76.
- [52] Nakayama Niro, Inui Kaoru: Sprechsaal, *120* (1987) 89.
- [53] Kuwahara, Y.: Recent trends of ultrafinegrinding operation and some related problems in ceramic processing, in: *Proc. of the Second Japan – Soviet Symposium on Mechanochemistry*, Soc. of Powder Technology Japan, Tokio, 1988, s. 49.
- [54] Kuwahara, Y., Suzuki, K., Tomura, S.: Report of Govern. Ind. Res. Inst., Nagoya, *34* (1985) 249.
- [55] Stanley, A.D. a kol.: Amer. Ceram. Soc. Bull., *53* (1974) 813.
- [56] Ikazaki, F., Kamiya, F., Ichida, K., Fujiwara, S., Kawamura, M.: Sinterability of explosively shocked  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , in: *Proc. of Second Japan – Soviet Symposium on Mechanochemistry*, Soc. of Powder Technology Japan, Tokio, 1988, s. 239.
- [57] Kanno, Y., Kuwahara, Y., Fujiwara, I.: Jap. Ceram. Soc., *92* (1984) 627.
- [58] Kuwahara, Y.: *Proceedings of 2nd Korea – Japan Powder Tech. Seminar 1987*, Pusan, s. 87.
- [59] Maurer, T., Richter, H.G.: Powder Metallurgy, *9* (1966) 151.
- [60] Maurer, T., Richter, H.G.: Powder Metallurgy Int., *4* (1972) 78.
- [61] Ziegler, G.: Powder Metallurgy Int., *10* (1978) 70.
- [62] Suzuki, K., Kuwahara, Y.: Kona (Powder Science and Technology in Japan), *2* (1984) 2.
- [63] Bergmann, O.R., Barrington, J.: J. Amer. Ceram. Soc., *49* (1966) 502.
- [64] Hoyer, J.L.: Effects of Turbomilling Parameters on the Comminution of  $\alpha$ -SiC, Report of Investigations, Bureau of Mines, Tuscaloosa, 1987.
- [65] Yoshida, H., Suzuki, H.: J. Jap. Ceram. Soc., *79* (1971) 282.
- [66] Doi, H.: Boundary, *2* (1986) 33.
- [67] Kuwahara, Y. a kol.: *The 52nd Annual Meeting of Chem. Eng., Japan*, 1987. Preprint E103, E104.
- [68] Kendall, K.: Powder Technology *58* (1989) 151.
- [69] Boecker, D.G., Korzekwa, T.M.: Autogenous attrition grinding, Patent USA 4775393, 1986.
- [70] Iturriza, I., Castro, F., Fuenten, M.: J. Mater. Sci., *24* (1989) 2047.
- [71] Hagio, T., Kobayashi, K., Yoshida, H., Yasunaga, H., Nishikawa, H.: J. Am. Ceram. Soc., *72* (1989) 1482.
- [72] Seeker, U., Exner, H.E.: J. Amer. Ceram. Soc., *70* (1987) C 31.
- [73] Graham, R.A., Morisson, B., Venturi, E.L., Beauchamp, E.K., Hammett, W.F.: Emergent. Process Methods for High-Technology Ceramics, *17* (1984) 719.
- [74] Beauchamp, E.K., Loehman, R.E., Graham, R.A., Morosin, B., Venturi, E.L.: Emergent. Process Methods for High-Technology Ceramics, *17* (1984) 735.
- [75] Hoening, C., Yust, C.S.: Ceram. Bull., *60* (1981) 1175.
- [76] Kondo, K., Soga, S., Sawaoka, A., Araki, M.: J. Mater. Sci., *20* (1985) 1033.

## Conference

### EUROPEAN CERAMIC SOCIETY THIRD CONFERENCE

Madrid, September 13–17, 1993

Organized by:  
Spanish Ceramic and Glass Society

The Third Meeting of the European Ceramic Society will be held in Madrid in September 13–17, 1993. The conference will be co-sponsored by: The American Ceramic Society and the Ceramic Society of Japan and with the cooperation of the Australian Ceramic Society and the Chinese Silicate Society. The first conference in this series was held in Maastricht, Holland, in June 1989 and the second in Ausburg, Germany, September 1991.

It will be organized by the Spanish Ceramic and Glass Society with the collaboration of the Ceramic and Glass Institute (CSIC).

The conference Objective is to provide an international forum for the presentation and discussion of recent advances in the field of the science and technology of ceramics, including from traditional clay based to advanced materials. Papers are solicited on all aspects related to them. A partial list of topics to be addressed is as follows:

#### Basic Science:

Contributions reflecting the present status of the ceramic powder processing, new synthesis methods of ceramic powders, forming, sintering, ceramic property-powder processing relationships, etc.

#### Engineering Ceramics:

This topic will include ceramics for mechanical, thermo-mechanical, high-temperature corrosion, and wear-resistant applications. Emphasis will be placed on coating, component design, and non-destructive testing.

#### Electronic Ceramics:

The materials and processing of all ceramics for electrical, dielectrical and magnetic applications, including substrates, sensors, actuators, high  $T_c$  ceramic superconductors, and ceramic thin and thick films.

#### Traditional Ceramics:

All that related to the production technology, process

control and properties of clay based, whitewares and refractory materials.

#### Special Topics:

Contributions in the field of life prediction and component design, quality assurance, and ceramic based composites are also welcome.

In order to facilitate planning of the Conference and to obtain detailed instructions for preparing camera ready abstract, please submit a tentative title of your proposed paper indicating the topics of special interest before **January 31th, 1992**.

A second circular will be distributed in **May 1992**, and camera-ready abstracts should be received before **October 30th, 1992**. Once notified the acceptance and manner of presentation of their paper (oral/poster) before **December 31th, 1992**, a complete manuscript should be submitted before **March 15th, 1993**.

The manuscripts received within the deadline above indicated will be published in proceedings which will be available at the Conference. The participants will receive the proceedings along with the other conference documents upon registration.

#### LOCAL ORGANIZING COMMITTEE

**P. Durán** – Chairman

**J.F. Fernández** – Secretary

**A. Caballero** – Treasurer

#### Members:

J. de Andrés  
A. Cáceres  
E. Criado  
J.E. Enrique  
M. Gonzáles  
F. Orgaz  
M. Villegas



#### THIRD EUROPEAN CERAMIC SOCIETY CONFERENCE

Sociedad Española de  
Cerámica y Vidrio  
C/. Ferraz, 11, 3.º Dcha.  
28008 Madrid, España