

## Applying a pressure during sintering

In most cases, ceramics are sintered without pressure, only for very special applications that we use "pressure sintering" or "hot pressing", which consists of applying a pressure during the heat treatment itself. The pressures apply during pressure sintering are usually about 10 to 70 MPa, but cannot exceed 100 MPa which lead to break the sintering part. Applying pressure during sintering process has many advantages:

- 1) rapid densification at lower temperatures (several hundred degrees sometimes) than those demanded by pressureless sintering.
- 2) possibility of reaching the theoretical density (zero porosity).
- 3) possibility of limiting the grain growth.

4 - Furthermore, it can be possible to obtain the sintered part with its exact dimensions (*net shape*), without the need for a machine finishing in applications that require high dimensional accuracy.

We must have pressurization devices manufactured in materials that resist the temperatures required by sintering, and even if these temperatures are lower compared to those required by pressureless sintering, they are still high, and the chemical reactions between these materials and the environment (for example, oxidation of refractory metals), and the reactions between the mould and the powder must be limited.

The powders to be sintered are generally very fine ( $\approx 1 \mu m$ ) and it is not always necessary for them to contain additives required by pressureless sintering (for example, MgO for the sintering of  $Al_2O_3$ ).

The justifiable applications of pressure sintering are, cutting tools (ceramics or cermets) or optical parts, with the essential objectives of achieving a 100% densification and/or very fine grains - but the microstructure and the crystallographic texture can present anisotropy effects because of the uniaxiality of the pressing.

Alumina for cutting tools, carbides, cermets are examples of materials that can benefit from pressure sintering.

As regards the mechanisms, pressure sintering implies:

- i) rearrangement of the particles.
- ii) lattice diffusion.
- iii) grain boundary diffusion, and finally.
- iv) plastic deformation and a viscous flow.



لاجل تحقيق الكثافة العالية بالتلييد والتي تعتمد على القابلية على تثبيت البنية المجهرية،  
التي تتمثل بمقدار الحدود البلورية والمساحات في حالة تماس (الحدود والمساحات  
اماكن غير مرغوبة يفضل ان تكون في حالة تلامس وانزال).  
للحصول على شكل مثالي للمسامات الكروية المنفصلة عند الحدود خاصة في البنية  
المجهرية النهائية في مرحلة الإخمير للتلييد التفاعل بين المسامات والحدود يستعمل  
لإبعاد الفروقات او الشدود لتلامس المسامات وكسرها ببطء، هجرة الحدود سوف  
تسلط قوة على اي مسافة تقع على الحدود وتحاول سحبها على طول الحدود كما تلاحظ في  
الشكل (1) القوة تسبب تغير في شكل المسامات. السطح الرئيسي للمسامات يصبح  
أقل قوة ويتقوس <sup>مقارنة</sup> مع السطح المسطح الاختلاف بالتقوس يسبب جريان  
المادة من السطح الرئيسي إلى السطح المطور بالنتيجة المسامات تتحرك باتجاه الحدود (الحدود تتحرك من الداخل  
البلورية).  
تسحب المسامات معها مما يؤدي إلى تقوس سطح المسامات الخارجي لذلك تنفصل  
المسامات بدلاً من هذا، التغيرات في القوة المؤثرة عليها إلى ان تتحرك مع  
الحدود بدلاً من ان تتحرك. من هذه الميكانيكية تتحرك المسامات لتأخذ شكل  
حالي وتفضل ان تبقى في حالة تلامس مع الحدود (حدود معدن نحو بلوري عالي او  
غير عادي بسبب فرق المساحات مع الحدود التي تلامسها وانخفاض سرعة كاسية  
للحبيبات بالخصوص وان المسامات لتأخذ شكلها اسهل مما يتطلب شكل  
اساسي استخدام اعانة للتقوس البلوري بواسطة المواد المستوية التي ذكرت سابقاً



The starting compact has a porous volume (P) of about 40% of the total volume. However, for most applications, we want relatively non-porous, even dense, ceramics ( $P \approx 0\%$ ). In the absence of reactions leading to an increase in the specific volume, densification must be accompanied by an overall contraction of the part:

In fact, an excessive shrinkage would make the part too small, which cannot be corrected, and an insufficient shrinkage would make the part too large; in this case machining for achieving the desired dimension must be done by diamond grinding wheel.

Because of the phenomenon of shrinkage, dilatometry tests are widely used for the in situ , starting with the “green” compact to arrive at the fired product, result three stages of shrinkage :

- Porosity is closed when it is inter-connected: even if it is not yet dense, the material can then be impermeable. The porosity level corresponding to the transformation of open pores to closed pores is about  $P \approx 10\%$ .

Where  $\eta$  is the viscosity of the liquid phase,  $\Delta L$  change in length of the fired product,  $L$  initial length of the fired product.



التقلع بالتبليد :- البادور الاول المكيوس يحترق مسامات بنية حجم تقريباً 40% من حجم الكلي للبادور على الرغم من ذلك معظم التطبيعات ترفض فيها بالحصول على اندام نسيجية لاسية حتى في سير اسلك احياناً يتطلب التطبيق كثافة اي (المسامية = صفر) عيود، التفاعل يتولد الى زيادة نسبية في الحجم والتكثيف ويرافق ذلك انكماش لكل الجزء . السيطرة على الانكماش له دور حيوي في المنشآت من ناحية التقلع يجب ان لا يتبع عنه تشوه للشكل ومن ناحية اخرى يجب ان تقترب الابعاد النهائية قدر الامكان من الابعاد المطلوبة . الانكماش اكثر من المطلوب يجعل الجزء صغير جداً وهي حالة لا يمكن اصلاحها . الانكماش الغير كافى اقل من المطلوب يجعل الجزء كبير جداً في هذه الحالة ( الانكماش من الاقل من المطلوب ) التثقيب يحقق لابعاد المطلوبة بواسطة عجالات من اجهزة الماسر حدوث الانتهاء السطحي . عملية الانهاء السطحي تكون مكلفة ويترتب المادة المطلوبة حكمة يكون كبير . من اصعب حالات السيطرة على التقلع عندما تكون الدقة النسبية للابعاد اعلى من 0.5% بسبب ذلك يتم اختيار تقلع بجهاز يسمى الديالوميتر الذي يستخدم لقياس التقلع موضوعياً بجهاز الديالوميتر الذي يستخدم مختبرياً ابتداءً من الجزء الاخضر المكيوس وصولاً الى المنتج المحروق عند التوقف ثلاث مراحل او انواع من التقلع

١- التمدد الحراري المصاحب لتبخر الماء الاول وجفاف الروابط العضوية المستندة لدعم كبس البادور .

٢- انكماش ناتج بسبب إعادة تركيب الجزيئات وتطور التبلد لمرحلة الزقبة وتكون الحبيبات الكروية .

٣- استئناف التمدد الحراري للمنتج الملبد .

المسامات تعلق من الخارج عندما تستطيع ان تتصل من الداخل حتى اذا كانت المادة غير كثيفة لا عطاء المادة السماعية الكافية للتقلع والانكماش . مستوى المسامية يعبر عن كمية المسامات المقنونة التي تقوم الى مغلفة وفي الحالات المتتالية نسبة المسامية تقريباً (10%)



### Control of Grain Growth

The most effective approach for inhibiting grain growth involves the use of additives (dopants) that are incorporated into the powder to form a solid solution. The concentration of the dopant (the solute) is often believed to be well below its solid solubility limit in the ceramic (the host) but this is not clear in some systems.

The effectiveness of the dopant in suppressing grain growth is often found to depend on its ability to segregate at the grain boundaries. Segregation may occur right at the disordered "core" of the grain boundary or in an adjacent space-charge layer. The inhibition of grain growth is believed to occur by a mechanism of *solute drag*. In this mechanism, a strong interaction occurs between the segregated solute and the grain boundary so that the solute must be carried along with the moving boundary. Solute diffusion across the boundary is assumed to be slower than that of the host atoms and therefore becomes rate controlling. The boundary mobility is directly proportional to the diffusivity of the solute across the boundary and inversely proportional to the segregated concentration of the solute. This indicates that solutes with larger ionic radii than the host would be effective for suppressing grain growth. In general the choice of an effective dopant is complicated because of the multiplicity of the dopant role.

At low driving force or low boundary velocity, the mobility of the boundary is limited by solute drag. With increasing velocity, the boundary breaks away from the solute and has a mobility given by the intrinsic value. Observations indicate that the boundary motion is not uniform but that it starts and stops as if making transitions between the solute-drag and intrinsic regimes or between different solute drag regimes.

Another effective approach for grain growth control, but one that is less widely used, involves the use of fine, inert, precipitates at the grain boundaries. An example is the use of  $ZrO_2$  particles to control the grain growth of  $Al_2O_3$ .

### Interactions between Pores and Grain Boundaries

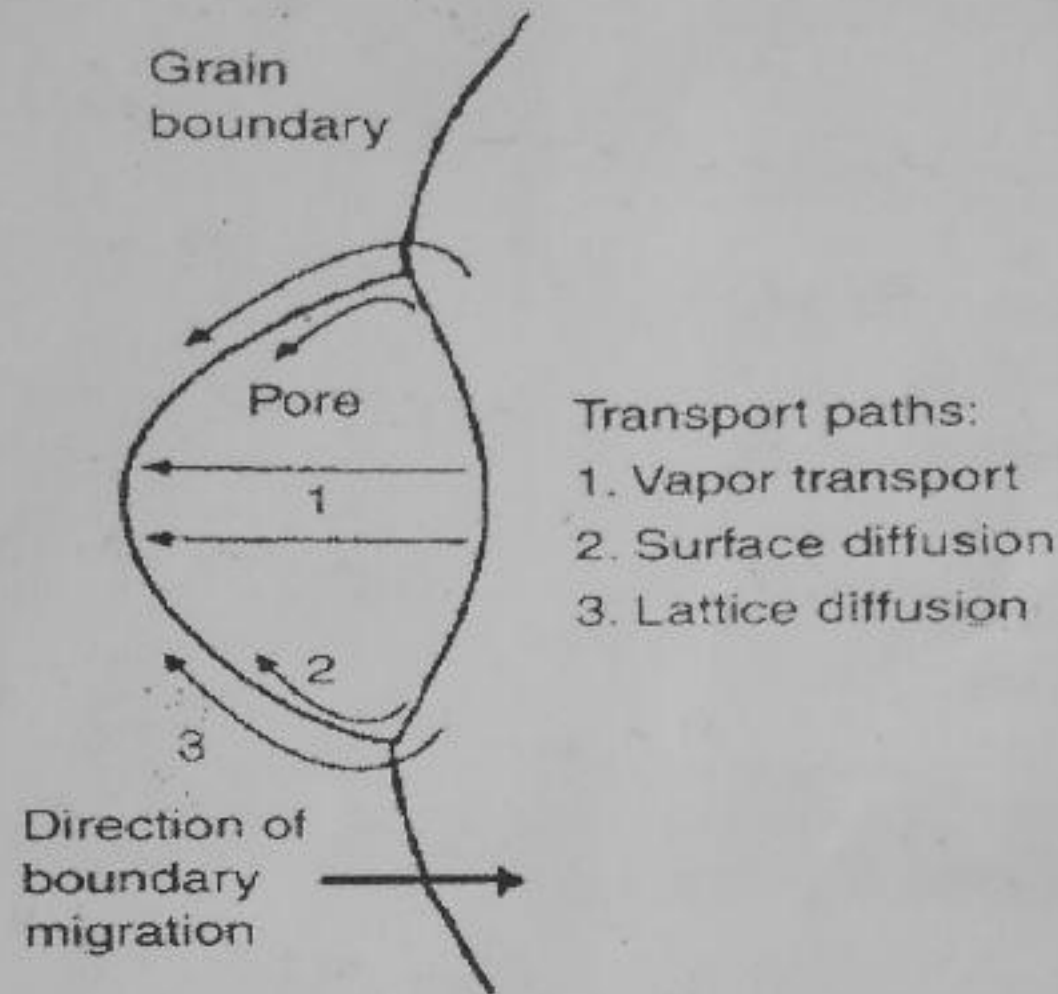
The attainment of high density during sintering depends on the ability to stabilize the microstructure such that the pores and the grain boundaries remain attached. For an idealized geometry of an isolated, spherical pore at a grain boundary, typical of an idealized microstructure in the final stage of sintering, the interaction between the pore and the boundary used to determine the conditions for pore attachment and breakaway. A migrating boundary will apply a force on any pore situated at the boundary and will try to drag it along. As illustrated in Figure 1, the force causes the pore to change its shape. The leading surface of the pore



المسيطر على النمو الحبيبي

المنهج الفعّال لمنع النمو الحبيبي يتمثل استعمال مفاتيح (مواد إسشابة) ،  
التي تندرج في البادور لتكوين المحلول الجامد تركيز المواد التي تسبب إسشابة (مادة  
المسابة) تمتلك غالباً قابلية ذرات محدود في المواد السيراميكية (المذيب) .  
لكننا لا نبدو راضين في بعض الأنظمة (سبب) أن السيراميك يشوب في بعض  
الاصيان بمواد ذات ذرات قليلة لذلك ننزل السيراميك .  
مقابلة المواد المسبوبة في مع النمو الحبيبي تعتمد غالباً على قابليتها على الانغزال  
على الحدود البلورية . الانغزال يحدث بشكل صحيح في الإمبراء الغير منتظمة أي  
عند مركز ارتواء الحدود البلورية أو الفجوات الفراغية المتجاورة . منع النمو الحبيبي  
يعتمد أنه يحصل بواسطة ميكانيكية المذاب العائق . هذه الميكانيكية تحدث فيها  
تفاعل قوي بين المذاب المنغزل والحدود البلورية لذلك المذاب يجب أن يغير  
متواجد ويترك على طول الحدود البلورية . المذاب ينتشر عبر الحدود بعد الإبطاء  
من الذرات الرئيسية لذلك بالإمكان التحكم بعمليات السيطرة قابلية الحدود الحركية  
تناسب شكلها مع انتشاره المذيب عبر الحدود وتناسب عكسياً مع  
تركيبة المذاب المنغزلة . يبدو أن المذاب عندما تكون ذرات ذات أقطار  
كبيرة أكبر من الذرات الرئيسية لتكون ذات مقابلة أكثر في علاقة النمو  
الحبيبي بشكل عام اختيار مواد مسبوبة فعالة تعتبر عملية معقدة يسبب تعدد  
الادوار للمواد المسبوبة . المتعة الدافعة الواضحة وقابلية الحركة كلها ناتجة عن المذيب لعائلة  
زبان اسرعة وكسر الحدود بعيداً عن المذيب وقابلية الحركة الذاتية غير محدود لفئة و  
يشير التقارير إلى أن حركة الحدود تبدأ غير منتظمة ويتم إيقامها إذا تم عمل انتقال  
بين المذيب العائلة أو بين أنظمة المذيب العائق المختلف . وهناك منهم آخر فقال  
في السيطرة على النمو الحبيبي لكن أقل اعتماداً باستخدام مواد مرسية تلك .  
فكل استخدام  $(FeO_2)$  للحد من النمو البلوري  $(Al_2O_3)$  .

becomes less strongly curved than the trailing surface. The difference in curvature causes a flux of matter from the leading surface to the trailing surface. The result is that the pore attempts to move with the boundary. From these mechanisms, fine pores are highly mobile and are better able to remain attached to the boundary. In practice, strategies for avoiding breakaway of the boundary (abnormal grain growth) based mainly on suppressing grain growth through using of dopants.



*Figure 1 Possible transport paths for a pore moving with a grain boundary.*



## INHOMOGENEITIES AND THEIR EFFECTS ON SINTERING

The structure of starting powder compacts, is never completely homogeneous. The characteristics of the powder and the forming method control the extent of the structural inhomogeneities in the green compact. In general, we can expect various types of structural inhomogeneity such as variations in packing density, a distribution in pore sizes, and a distribution in particle sizes.

If the powder contains impurities, chemical inhomogeneity in the form of variations in composition will also be present. A common feature of such inhomogeneities is that they become exaggerated during sintering, often leading to a reduction of the densification rate and to the development of large pores or crack like voids during sintering.

The green densities of most ceramic compacts are well below even dense packing of equisized spheres. The particles tend to agglomerate, smaller voids exist inside agglomerates and larger porous space existed between the agglomerates. This agglomeration is due to the Van der Waals force of attraction and condensed moisture of particle contacts which tend to be stronger than gravitational forces that pull the particles apart. Therefore during in processing steps such as powder pressing, pressure is applied, which causes the particle agglomerates to rearrange and reduce the inter-agglomerate pore volume. Effects of agglomerates on the densification behavior and microstructural evolution during sintering. It is found that the densification of the sintering system decreases as the volume fraction of agglomerates increases, and more inhomogeneous the compact. Agglomerates with a smaller average coordination number would have more restriction on the densification of sintering bodies.

### Differential Densification

Structural inhomogeneities lead to some regions of the powder compact densifying at different rates from other regions, a process referred to as *differential densification*. The regions densifying at different rates interact with each other, and this interaction leads to the development of *transient stresses* during sintering. The stresses are said to be transient when the densification is <sup>not</sup> complete or when the sample is cooled to temperatures where no densification takes place, but in many cases, some residual stress may remain after densification.

The development of transient stresses during sintering is analogous to the development of thermal stresses in materials that differ in thermal expansion coefficients. In sintering, the volumetric strain rate takes the place of the thermal strain. Stresses due to differential densification have



Sintering  
 solid phase sintering  
 surface diffusion  
 volume diffusion  
 vapor phase  
 grain boundary  
 which all

اندام القياس وتأثيراته على التلبيد  
 ترتيب البادور الأولي المكبوس لا يتلك تجانس كلي  
 خصائصه او سميات البادور وطريقته تشكيله تصغير على اندازات  
 اندام القياس في البنية المكبوسة الرطوبة وبشكل عام يمكن تحديد انواع تدها  
 من اسباب البنية الغير متجانسة مثل (تغير كثافة ترتيب الجزيئات - التوزيع الحجمي  
 المسافات - التوزيع الحجمي للجزيئات) . اذا احتوى البادور على متواليات اندام  
 القياس اللبني في شكل تغير في التركيب الموجود اهلا المميزات العامة لاندام  
 القياس تكون شكل مفرط أثناء التلبيد وغالبا تقود الى تقليل معدل التلبيد وتطور  
 المسافات الكبيرة او الشقوق أثناء التلبيد .

تأثيرات تصغير البادور على الكثافة الرطوبة : حيث ان الكثافة الرطوبة لمعظم الزواج  
 السيراميك المكبوس تكون جيدة حتى يتم الحصول على مكبوس كثيف وجسيمات  
 كروية ارضية كروية متساوية . الجزيئات تميل للتكامل مسافات كبيرة و  
 فراغات تشبع بين التكتلات مسببة التكتلات اوامر خطا فانه فالزواج  
 التبادلي . الرطوبة الملتصقة للجزيئات المتلامسة والتي تميل لأن تكون اقوى من قوة  
 التجاذب التي تربط الجزيئات لذلك انتشار كبير البادور بمرحلة تشكيله وعند تسليط  
 الضغط الذي يسبب تقلص الجزيئات واعادة ترتيبها لتقليل التكتلات الداخلية وفهم  
 المسافات . تأثيرات التكتلات على التلبيد وسلوكه في البنية يزول انتشار  
 التلبيد حيث انه تلتصق النظام الملبي يقل كلما زاد الكسر الحجمي للتكتلات مع زيادة  
 في اندام القياس للمكبوس . التكتلات مع معدل قليل للترتيب تقود الى تحديد او  
 تنسيق التلبيد للحجم الملبي .

١٤٠  
 تأثير التكتلات على التلبيد .

اختلاف التلبيد : تعريف  
 البنية الغير متجانسة تؤدي الى اختلافات في معدلات التلبيد من منطقة الى  
 اخرى في الجسم وهذا يسمى اختلاف التلبيد . المتأخر المتخللة في معدلات  
 التلبيد تتفاعل مع بعضها وتؤدي الى ظهور الاجهاد العابر او المستقل أثناء  
 التلبيد . يسمى الاجهاد مستقل او عابر عندما التلبيد غير كامل - تبريد النموذج الى  
 حرارة محدودة فيها التلبيد لكن في بعض الحالات تبقى اجهادات بعد التلبيد . (الاجهاد  
 المستقل او العابر يتكون عند التحول من اندام اولية التلبيد الى حالة التلبيد حيث التلبيد  
 هو تلة او اندام مسافات واكتظاظ البنية وهدوء اجهادات تقلل بسبب قلة  
 المسافات هي الاجهادات المتبقية ) .



been analyzed for a model consisting of a spherical inhomogeneity surrounded by a uniform powder matrix.

\*\*If the inhomogeneity (e.g., a hard, dense agglomerate) shrinks more slowly than the surrounding matrix, a hydrostatic back stress is generated in the matrix. This back stress opposes the sintering stress and leads to a reduction in the densification rate of the powder matrix. Differential densification may also lead to the growth of pre-existing flaws in the body.

\*\*For the case of the spherical inhomogeneity that shrinks faster than the powder matrix, a circumferential stress is also set up in the matrix, which can lead to the growth of crack like voids in the body.

\*\*Microstructural flaws can also be produced if the inhomogeneity shrinks faster than the surrounding matrix.

\*\*In this case, the inhomogeneity can shrink away from the matrix, thereby creating a circumferential void and have been observed in some sintered articles produced from heterogeneous powder compacts.

The regions that densify faster exert tensile stresses on the neighboring regions densifying more slowly. If the stresses are larger than, and opposed to, the sintering stress, pores at that location will grow rather than shrink despite the fact that the compact undergoes an overall shrinkage.

### Control of Inhomogeneities

It is clear from that differential densification, can have a significant effect on densification and microstructural evolution. To reduce the undesirable effects of differential densification, we must reduce the extent of inhomogeneity present in the green compact through control of the powder quality and the forming method. Important issues in the control of inhomogeneities in the green compact are:

(1) the quantification of the extent of inhomogeneity in a powder compact.

(2) methods for reducing or averting inhomogeneities.

(3) mechanisms for reversing structural inhomogeneities.

The quantification of inhomogeneities may allow us to determine what level of inhomogeneity. However, such quantification is difficult and has only been discussed at a very qualitative level. The inhomogeneity depends on the scale of observation in that the structure appears more uniform as the scale of observation becomes coarser.

من الواضح اختلاف معدلات التكتيف له تأثير ملحوظ على تطور البنية المجهرية لتقليل التأثير القيد منسوب الناتج عن اختلاف معدلات التكتيف يجب التحكم في البنية الملموسة المظهرة في خلال السيطرة على نوعية البادور وحملته التشغيل

قياس عدم القياسية يسمح

وذلك صعوبة قياسه اذ نمديه - شيكه تولى فقط الاندماج النجاس من خلال اعتماد على ملاحظة البنية بدني ظهورها متفرقة اعتمادا على قياس الجسيمات المنتشرة



solid surface diffusion volume diffusion (on vapor phase tran) grain bound? high allow

For liqr effect

تقوم الاجهاد العابر في المادة أثناء التليد بنسبة تهور الاجهاد الحراري الناتج من اختلاف معامل التمدد الحراري للمواد. أثناء التليد لا تنفعال الجسم ككل مثل انفعال الحراري (كل اجهاد يصاحبه انفعال والانفعال المصاحب للاجهاد العابر هو انفعال مجسم).

الاجهادات بسبب اختلاف معدلات التكتيف يتم تحليلها على اساس ان الشكل يكون من هزبنات كروية غير متجانسة في التوزيع في ارضية مستوية من البادور اذا كان عدم التجانس (مثل كثيف التصلب) يتقلص اكثر بلهنا في الارضية المحيطية. مخطط هيدروستاتيك يتولد في الارضية. الاجهاد المتبقى يفاد من اديار من اجهادات التليد ويؤدي الى تقليل معدلات التكتيف للبادور في الارضية. اختلاف معدلات التكتيف يمكن ان يؤدي الى احياء او نحو القيوب في الجسم. (اذا كان تعلق التكتلات ابطأ من الارضية).

في حالة تعلق التجمعات الكروية اسرع من الارضية يتولد اجهاد محيطي يتولد في الارضية ويؤدي الى نحو الشقوق التي تشبه الشراخات في الجسم. القيوب المجهرية تظهر في حالة التعلق السريع للتكتلات. (اذا كان تعلق التكتلات اسرع من الارضية).

في حالة عدم التجانس تعلق فارع الارضية تؤدي الى خلق فراغات محيطية يمكن ملاحظتها في الاجزاء المكبوسة وتنتج من تباين خواص البادور المكبوس. المنطقة التي يكون فيها التكتيف سريع تولد اجهادات شد في المناطق المجاورة التي يكون فيها معدل التكتيف بطيء. اذا كان هذا الاجهاد حاكى ويعيق اجهادات التليد يؤدي الى نحو المسام بدلاً من التماسك و يكون الجسم في حالة تعلق عام او كلي.

(mechanism, effect, case) - 1

السيطرة على اندام التجانس :-



One approach to **reducing structural inhomogeneities** in a powder compact involves the application of pressure during the compaction stage (e.g., by cold isostatic pressing) or during sintering (e.g., by hot pressing). Another approach is to attempt to produce a uniform pore size that is smaller than the particle size. This approach has shown clear benefits when, using the same  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder, which had a fairly narrow size distribution, during sintering under the same conditions ( $1340^\circ\text{C}$ ), the more homogeneous compact with the higher packing density had a higher densification rate and reached a higher density when compared to the less homogeneous compact.

### Correction of Inhomogeneities

Faced with the problem of inhomogeneities normally present in real powder compacts, it is worth examining

- (1) whether sintering procedures are available for reversing such inhomogeneities.
- (2) the extent to which the inhomogeneity can be reversed by each procedure.

A common type of inhomogeneity present in powder compacts consists of agglomerates that lead to density variations and to a distribution in the pore sizes.

At one extreme of the pore size range, we have pores that are large compared to the grain size of the powder system, which would normally be formed of the pores between the agglomerates.

These pores are surrounded by a large number of grains, so that the pore coordination number  $N$ , defined as the number of grains surrounding the pore, is large.

At the other extreme, small pores with a low coordination number,  $N$  will exist, which would be formed of the pores in the well-packed regions of the agglomerates.

Pores with  $N$  greater than some critical value  $N_C$  will grow whereas those with  $N < N_C$  will shrink.

An important question relating to the correction of inhomogeneities during sintering is whether the growth of the large pores can be reversed, thereby reversing the progress toward a more heterogeneous structure. Assuming that the grains grow faster than the pore, grain growth can eventually lead to a situation where  $N$  for the large pore becomes less than  $N_C$  ( $N < N_C$ ).

When this situation occurs, shrinkage of the large pore will occur and the progress toward a wide distribution in pore sizes (i.e., increased inhomogeneity) will be reversed. This suggests that normal grain growth might be beneficial for the sintering of heterogeneous powder compacts



تقليل عدم التماس في البادور يتحقق بتطبيق أسلوب خنق أثناء مرحلة الكبس اما

بالصنف البارد الثابت او خنق سافر أثناء التليد . محاولة انتاج مسامات

مستطبة في الحجم وامتدادها الحجم الجبيري له فوائد كما في استخدام البادور كبادور  
مع توزيع حجمي خفيف . أثناء التليد تحت (1340°C) يحدث تماس كبير للمكبوسات مع  
كثافة كبير ودرج عالية معدل تكثيف عالي مقارنة مع المكبوسات الاقل .

### تصحيح اندام التماس :-

التركيز على مشكلة عدم التماس على انها موجودة اهدا في البادور المكبوس لذلك يتطلب اجراء  
الاختيارات التالية :-

1- اذا كانت طريقة التليد مناسبة لنسبة اقلية اندام التماس .

2- النتيجة التي تؤدي الى تخلص من اندام التماس بأي طريقة . أكثر انواع اندام التماس الموجود  
في البادور المكبوس تكون من كتللات تؤدي الى تغير في الكثافة والتوزيع للمسامات

الحجم مقارنة مع حجم البادور . واحدة من المميزات الضرورية هي حجم مسامات يجب ان تكون كبيرة

المحاطة بعد كبد من الحبيبات الاولى والذي يكون عادة مسامات بين الكتللات . مسامات

كبيرة ومن احد المميزات الضرورية الاخرى المسامات الصغيرة مع اهداتيات والهدنة

او قليلة . تظهر هذه المسامات جيد في منطقة الكبس التي يكون فيها كتللات

(Nc) :- هي قيمة عددية لعدد المسامات سواء كانت قليلة او عالية .

(N < Nc) المسامات تكبر وتنمو والحالة تتحسن حدوث تخلص .

اهم سؤال يطرح لتصحيح عدم التماس أثناء التليد اذا كان لمسامات كبيرة

بحيث ان ان يفسر اديان والاباد نحو تركيب اربنية مقياسة .

(N < Nc) يحدث تخلص للمسامات الكبيرة وتنتشر بشكل واسع راندام التماس

سوف تنعكس اديان . على افتراض حدوث نمو بلوري طبيعي فكل ان يحصل انتشار التليد

ويؤدي الى تقليل (N) . النمو المبالغ فيه او الغير طبيعي للبلورات . يجب تجنبه في هذه الحالة

على الرغم من ذلك تعتبر كل الطامة المطلوبة لدرجة حدوث التليد . عند ما يكون النمو الطبيعي

بحيث ان تقليل قيمة (N) فائدة التليد تقل بعد دراسة الحبيبات الكبيرة لتوليس

لها تأثير على التليد . النمو البلوري المتواصل يقلل من قابلية الحصول على كثافة عالية

تامة وذلك لقابلية على تحريك الحبيبات للحصول على بنية مقياسة يمكن  
السيطرة عليها .



solid phase sintering  
surface diffusion  
volume diffusion  
vapor phase  
grain boundary  
which all

مثال على الأولوية المكبوسة

مدت فيها اعداد التحسين لمدة (50) ساعة في حرارة 1800

وتحتوي على توزيع حجم متفق للمسام بالمقارنة مع الجسم الاصل المكبوس

قبل عملية التليد الثاني. المرحلة. تعزيز تكوين منطقة الترقب اثناء اعداد التحسين  
يتبع بالليد القوي وهو مقفل لمقاومة اختلاف التماسك التركيب بين البنية التي  
تجاسر وانتظام ركب قوي ينتج عنه تحسن مناسب للبيئة واكثر ثقله من خلال  
التليد اللاصق.

البادور الذي يكثر منه عدد من الحجم وتوزيعها اذا كان كل كسر حجمي (هزئيات مختلفة الحجم) حسب  
تكثيف ينفس الطرية وتتمدد على اعداد تكثيف في موقعها في الخليط هذه الحالة

تتبع قانون الخليط البسيط العادي الذي يظهر في حدوث تكثيف من نظام الذي  
يتكون من اعداد مختلفة البادورات منفصلة. مثال على ذلك التركيب الذي

تكون البادور من جسيمات غشنة ذات كسر حجمي ابر عشر مرات من الكسر الحجمي  
للجسيمات الناعمة. الجسيمات الناعمة (بادور خليط ناعم + غشنة ابر عشر مرات)

سلوك التكثيف يخضع لقانون الخليط العادي (حدوث تكثيف عالي). وحدث  
النمو الجيبي للكسر الحجمي الناعم فقط لان الجسيمات الغشنة تبقى كما هي ولا تتحرك  
غير كاشية لحدوث النمو البلوري لذلك تنمو الناعمة فقط وسبب تحسنه و  
قياس للبيئة اكد من البادور الاول المكيوس.



since it leads to a reduction in  $N$ . (Abnormal grain growth should still be avoided in this concept.) However, we must also consider the kinetics of achieving the required density.

Whereas grain growth can indeed lead to a reduction in  $N$ , the kinetics of densification can be decreased so drastically by the larger grains that no long term benefit for densification is achieved.

Although significant grain growth seriously reduces the ability to attain a high final density, the ability of a *limited* amount of grain growth to homogenize a microstructure has been clearly demonstrated.

A limited amount of precoarsening (i.e., coarsening at temperatures lower than the onset of densification) can also improve the microstructural homogeneity of powder compacts, providing benefits for densification and microstructural control during subsequent sintering.

The overall sintering procedure, consisting of a precoarsening step followed by the sintering step, is referred to as *two-step sintering*.

As an example,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder compacts precoarsened for 50 h at  $800^\circ\text{C}$  have a more uniform pore size distribution when compared to the green compact.

Enhanced neck formation during precoarsening also produces a stronger compact that is better able to resist differential densification. The combination of a more uniform microstructure and a stronger compact produced by the precoarsening step is responsible for the microstructural refinement in the subsequent sintering step.

Another example where some homogenization of the microstructure has been observed comes from the sintering of compacts formed from mixtures of powders with particles of two different sizes, i.e., powders with a *bimodal* particle size distribution. If each fraction in the mixture is considered to densify in the same way as it would independently of the other, we may expect the densification of the mixture to obey a simple rule of mixtures, in which the densification of the overall system is some weighted average of the densification of the separate powder fractions. For  $\text{ZrO}$  powder in which the particle size of the coarse fraction was 10 times that of the fine fraction, the densification behavior was indeed found to approximately obey a rule of mixtures. An interesting observation was that grain growth occurred only in the fine powder fraction, thereby allowing the microstructure to become more homogeneous than that of the initial powder compact.



تأثير المحلول الجامد على تليد السيراميك :-

\* المحلول الجامد - هو ذوبان مادتين عند التليد (المصهر) وانهما معها وانما هما عند التبريد .

- استخدام المحلول الجامد سواء كان مضافاً للتليد أو ناتج من عملية التليد بجهاز تأثيرات كبيرة في عملية تصنيع السيراميك بواسطة تليد لكثافة عالية مع السيطرة على الحجم الحبيبي .

المثال الأكثر شيوعاً هو إضافة كميات من (هـ.م) بنسبة (25 %) إلى  $(Al_2O_3)$  الألومينا . بجهاز الألومينا بنسبة بلورية متوسطة شفافة مع كثافة نظرية (كثافة تقرب من الكثافة المثالية) . ( المحلول الجامد يغير :-

1- ناتج من مادتين والمحلول على مادة جديدة بخواص جديدة .  
2- يتخذ موقفاً من التركيب الأساسي مزيجاً من المصنفات والعيوب ) مع المثال السابق .

\* تأثير المحلول الجامد (مهم) :-  
محاسن إضافة المحلول الجامد :-

\* إضافة المحلول الجامد تؤثر على الطاقة الكامنة والطاقة الحركية والحرارية في التليد .

\* إضافة المحلول الجامد يغير من حيوب التركيب الكيميائي الأساسي حيث تغير معامل انتشار لأيونات المنتقلة خلال الشبكة البلورية

$(D_L)$  معامل انتشار الشبكة البلورية .

Lattice

- تأثير انقزال المحلول الجامد :-

انقزال المحلول الجامد يغير البنية والتركيب والسطح البيني وتغير معامل انتشار الحدود البلورية  $(D_{G.B.})$  ومعامل انتشار السطح  $(D_s)$  ومعامل انتشار الطور البخاري

$(D_v)$  . انقزال المحلول الجامد يغير طاقة السطوح الداخلية وكذلك يعمل حثرياً

على تغير طاقة السطوح الخارجية  $(D_{s.v.})$  وطاقة الحدود البلورية  $(D_{G.B.})$  و قابلية حركة الحدود .

\* مساوئ الانقزال :-

بشكل عام يمكن أن تكون التأثيرات لاضافات المحلول الجامد مفيدة أو غير مفيدة و

تغير العديد من خواصه .



## Coalescence

Grains pulled into contact by a wetting liquid can lead to coarsening by coalescence. Mechanism for coalescence involves contact formation between the grains, neck growth, and migration of the grain boundary. Coalescence can occur by several mechanisms, such as solid state grain boundary migration, liquid-film migration, and . When the dihedral angle is low, the liquid partially penetrates the grain boundary and movement of the boundary will involve initially an increase in the grain boundary energy. For larger dihedral angles, where the liquid penetration of the boundary is significantly reduced, coalescence may become energetically favorable. The process is enhanced when the difference between the particle sizes becomes greater, so the conditions are most favorable for coalescence in the early portion of the solution-precipitation stage.

In systems where no solid-solid contact exists, coalescence may be possible by migration of the liquid film separating the grains. This mechanism has been found to occur in a few metallic systems and is normally referred to as directional grain growth.

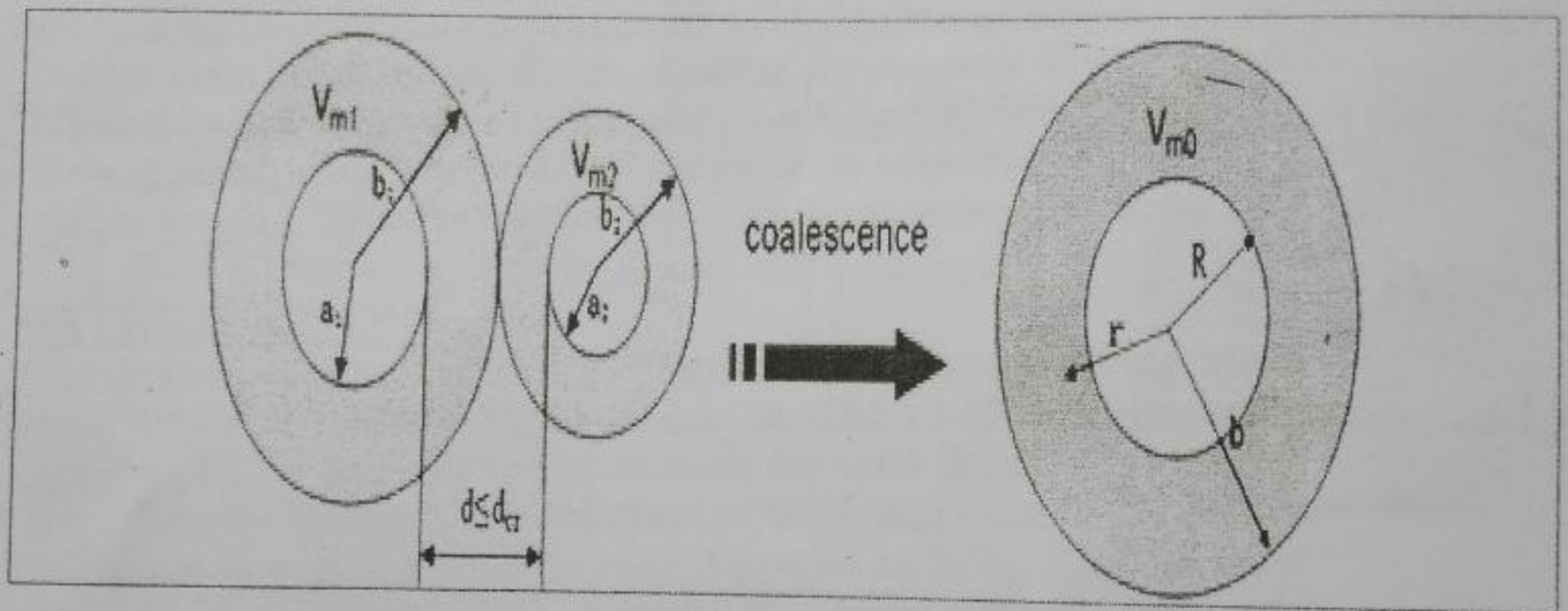


Figure 1: illustrate Coalescence

الاتحاد الحبيبات لتكوين بنية جديدة  
 بالتبليد - الحبيبات التي تتقدم مع بعضها بفعل ترطيب السائل في منطقة التماس تؤدي الى حدوث  
 هشوة للحبيبات والتماسها ميكانيكية الاتحاد تتضمن تماس بين الحبيبات ومحتوى منطقة التماس  
 الحدود البلورية) الاتحاد يحدث بواسطة ميكانيكية مثل تداخل الحدود البلورية وحركتها تكون  
 طبقة رقيقة من السائل وحركتها (كلها شبه ترك خراج في البنية) عندما تكون زاوية  
 التماس التنكسية بين سطح الحبيبات تليد السائل يختلف عدد البلورات حركتها وهذه الحركة  
 تنفذ في البلورة زيادة طامة الحدود البلورية وانزالتها وعندما تكون زاوية التماس كبيرة يختلف  
 السائل الحدود البلورية جيد قليل ويكون الاتحاد 24 هذه العملية تتغير عندما يحدث  
 فرق بين حجم الحبيبات جيد كبير وتكون الفروق مقبولة للاتحاد في مرحلة مبكرة من اختراق  
 السائل النظام الذي لا يوجد فيه (حبيب - حبيب) يكون التماس فقط للسائل يحدث الاتحاد عن  
 طريق هجرة الطبقة رقيقة من السائل ويخترق الحبيبات هذه الميكانيكية تحدث في أغلب الأنظمة المعدنية  
 وتشبه الى نحو هجرة طبقة رقيقة من السائل المتعادن فيكون فيها الفلور السائل بسهولة تكون اوامرها غير مقبولة مثل السائل  
 بالتبليد فيها يحدث هجرة واللمة لا تسبب نمو عالي



## SOLID SOLUTION ADDITIVES AND THE SINTERING OF CERAMICS

The use of *solid solution additives* provides a very effective approach for the fabrication, by sintering, of ceramics with high density and controlled grain size. The most celebrated example is the small additions of MgO (0.25 wt%) to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  produced polycrystalline translucent alumina with theoretical density. The effect of the MgO additive. An additive can influence both the *kinetic* and *thermodynamic* factors in sintering.

An additive can alter the defect chemistry of the host, thereby changing the diffusion coefficient for transport of ions through the lattice  $D_l$ . *Segregation* of the additive can alter the structure and composition of surfaces and interfaces, thereby altering the grain boundary diffusion coefficient  $D_{gb}$ , the surface diffusion coefficient  $D_s$ , and the diffusion coefficient for the vapor phase  $D_g$  (i.e., the evaporation/condensation process). Segregation can also alter the interfacial energies, so the additive can also act thermodynamically to change the surface energy  $\gamma_{sv}$  and the grain boundary energy  $\gamma_{gb}$ . Another consequence of segregation, is that the additive can alter the intrinsic grain boundary mobility,  $\overline{M\dot{b}}$ .

In a general sense, an effective additive is one that alters many phenomena in a favorable way but few phenomena in an unfavorable one.

## VITRIFICATION

Vitrification, is the term used to describe liquid-phase sintering where densification is achieved by the viscous flow of a sufficient amount of liquid to fill up the pore spaces between the solid grains. The driving force for vitrification is the reduction of solid-vapor interfacial energy due to the flow of the liquid to cover the solid surfaces. Vitrification is the common firing method for traditional clay-based ceramics, sometimes referred to as silicate systems. The process involves physical and chemical changes (e.g., liquid formation, dissolution, crystallization) as well as shape changes (e.g., shrinkage and deformation).

A viscous silicate glass forms at the firing temperature and flows into the pores under the action of capillary forces also provides some cohesiveness to the system to prevent significant distortion under the force of gravity. On cooling, a dense solid product is produced, with the glass gluing the solid particles together.



\* التزجيج :- مرادف لم يتحمل لشرح الظهور السائل المتكون بالتبديد يتغير  
 التزجيج بواسطة لزومية وجريان كميات كافية من السائل على المسامات  
 بين الحبيبات الصلبة. التزجيج هو عملية فرق للسيراميك التقليدي الذي  
 أساسه سيراميك وفي بعض الأحيان سيراميك نظام السيلكا العملية تتم  
 تغيرات قشرية وكيميائية مثل تكون وترسيب طور سائل - تبلور وتغيرات في الحجم  
 مثل التقلص والتشوه. التزجيج السيلكا السطوئية يتكون من الحرق في درجات حرارة عالية  
 وجريان للهائج في المسامات تحت تأثير قوة الخاصية الشعرية. يجهز التزجيج  
 تماسك للنظام لمنع التشوه تحت تأثير الجاذبية. يحمل بالتبريد على جسم كثيف  
 دمج مع غراء زجاجي يربط الصلابة مع بعضه.

26  
عن

السيطرة على متغيرات التزجيج :-  
 كمية السائل المتكونة أثناء الحرق ولزومية السائل يحتاج الى كثافة عالية  
 يتم الحصول عليها في وقت مناسب دون تشوه النموذج تحت تأثير الجاذبية. كمية  
 السائل المطلوبة لانتاج كثافة كاملة بواسطة التزجيج تقدر على كثافة الكسر  
 الناتجة من الحبيبات الصلبة بعد إعادة ترتيب نفسها في نظام البادور واستخدام  
 توزيع بحجم حبيبي مناسب بحسن الكثافة مع وجود كميات محدودة من السائل  
 المترسب أي ان كمية السائل اللازمة لحدوث التزجيج تتراوح بين (25-35%) من  
 حجم البادور في حالة تليد الظهور السائل يجب السيطرة على منع التكون المفاجيء لكميات  
 كبيرة من السائل تؤدي الى تكسر الجزء تحت تأثير الجاذبية. يحتاج الى تكييف  
 معدلات كافية - تزجيج متكامل بوقت مناسب - ساعات قليلة. معدل التكييف العالي  
 الى معدلات التشوه يجب ان تكون قليل للحصول على تشوهات قليلة او معدومة.  
 هذه المتطلبات تحتاج الى حرارة عالية - بادور سيكل خليم - والسيطرة على لزومية  
 السائل الناتج. لاجراء عملية التليد بالتزجيج يعتمد على ثلاثة متغيرات او عوامل  
 هي :- ① الشد السطحي ② لزومية السائل ③ نصف قطر المسامات (٧) تقترن  
 ان (٧) يتناسب مع نصف قطر الجزيئات (٥) بالاعتماد على التكييف تحمل  
 على العلاقة التالية :-  

$$\alpha \propto \frac{s.v.}{r^2}$$
 حيث  $\alpha$  لزومية السائل



### The Controlling Parameters of Vitrification

The amount of liquid formed at the firing temperature and the viscosity of the liquid must be such that the required density (commonly full density) is achieved within a reasonable time without the sample deforming under the force of gravity.

The amount of liquid required to produce full densification by vitrification depends on the packing density achieved by the solid grains after rearrangement. In systems, the use of a particle size distribution to improve the packing density with the occurrence of a limited amount of solution-precipitation means that the amount of liquid required for vitrification is commonly 25–30 vol%. In liquid-phase sintering, the formation of the liquid must be controlled to prevent sudden formation of a large volume of liquid that will lead to distortion of the body under the force of gravity.

We require a high enough densification rate of the system so that vitrification is completed within a reasonable time (less than a few hours) as well as a high ratio of the densification rate to the deformation rate so that densification is achieved without significant deformation of the article. These requirements determine, to a large extent, the firing temperature and the composition of the powder mixture that control the viscosity of the liquid.

The models for viscous sintering of a glass predict that the densification rate depends on three major variables: the surface tension  $\gamma_{sv}$  of the glass, the viscosity of the glass, and the pore radius  $r$ .

Assuming that  $r$  is proportional to the particle radius  $a$ , then the dependence of the densification rate on these parameters can be written

$$\rho^{\circ} = \frac{\gamma_{sv}}{\eta a}$$

In many silicate systems, the surface tension of the glassy phase does not change significantly with composition and the change in surface tension within the limited range of firing temperatures is also small. On the other hand, the particle size has a significant effect, with the densification rate increasing inversely as the particle size. However, by far the most important variable is the viscosity. The dependence of the viscosity of a glass on temperature is well described by the equation:

$$\eta = \eta^{\circ} \exp\left[\frac{C}{T - T^*}\right]$$

The glass viscosity also changes significantly with composition. The rate of densification can therefore be increased significantly by changing the composition or some combination of these to reduce the viscosity. However, the presence of a large volume of liquid during



vitrification means that if the viscosity is too low, the sample will deform easily under the force of gravity. Thus the rate of densification relative to the rate of deformation must also be considered. If the ratio of the densification rate to the deformation rate is large, densification without significant deformation will be achieved.

The deformation rate is related to the applied stress and the viscosity by the expression:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$$

في معظم الأنظمة السيراميكية المتعلقة بالسليكا والشد السطحي للفقرات المزجاجة

لا يتغير بشكل ملحوظ مع التغير بالتركيب والشد السطحي ومع معدلات محدودة من الحرارة ومن ناحية أخرى الحجم\* الجسيم له تأثير ملحوظ على معدلات التكتيف التي تزداد بشكل عكسي مع زيادة الحجم الجسيم. من العوامل الأكثر تأثيراً هو تأثير اللزوجة وتحسب بالاعتماد على لزوجة الزجاج وعلى درجات الحرارة بشكل كامل.

\* تأثير الشد السطحي

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{C}{T - T_0}\right)$$

273

لزوجة السائل المصيب للتبليد

لزوجة الزجاج تتغير بشكل ملحوظ مع التركيب ومعدل التكتيف يزداد مع تغير التركيب أو بعض المركبات التي تقل اللزوجة. وجود حجم سائل كبير أثناء التزجيج يعني أن اللزوجة جداً قليلة، الجسم يتحول بسهولة تحت تأثير الجاذبية وكذلك معدلات التكتيف نية إلى معدلات التسو تأخذ بنظر الاعتبار. إذا كان معدل التزجيج إلى معدل التسو كبير يحدث تكتيف عالي مع تسو قليل. معدل التسو يرتبط بالاجتهاد و اللزوجة عن طريق المعادلة الآتية

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma}{\eta}$$

ع معدل التسو أثناء التزجيج

*LeenafabSi*