



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Р. Х. Рахимов, Особенности синтеза функциональной керамики с комплексом заданных свойств радиационным методом. Часть 1, *Comp. nanotechnol.*, 2016, выпуск 2, 9–27

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 44.192.67.10

13 ноября 2024 г., 08:41:45



ПЛАЗМЕННЫЕ, ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ, МИКРОВОЛНОВЫЕ И ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

1.1. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНОЙ КЕРАМИКИ С КОМПЛЕКСОМ ЗАДАНЫХ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ. ЧАСТЬ 1

Рахимов Рустам Хакимович, доктор технических наук, зав. лабораторией №1. Институт Материаловедения Научно-производственное объединение «Физика-Солнце» Академии наук Республики Узбекистан. E-mail: rustam-shsul@yandex.com

Аннотация: Настоящая работа посвящена описанию экспериментальных и теоретических данных по синтезу керамических материалов, а также возможности прогнозирования оптимального состава и способа их получения.

Ключевые слова: керамические материалы, оксидные материалы, инфракрасные преобразователи, оптическая керамика, стеклокристаллические материалы, хромиты редкоземельных элементов, технологический процесс, импульсные системы.

1.1. FEATURES OF SYNTHESIS OF FUNCTIONAL CERAMICS WITH A COMPLEX OF THE SET PROPERTIES BY A RADIATION METHOD. PART 1

Rakhimov Rustam Khakimovich, PhD, head of laboratory №1. Institute of materials science, «Physics-sun». Uzbekistan Academy of sciences. E-mail: rustam-shsul@yandex.com

Abstract: Article is devoted to the description of experimental and theoretical data on synthesis of ceramic materials, and also a possibility of forecasting of optimum structure and a way of their production.

Index terms: ceramic materials, oxide materials, infra-red converters, optical ceramics, crystal materials, chrome lanthanum elements, technological process, pulse systems.

Разработка материалов для конкретной отрасли требует знаний не только в области материаловедения, но и не менее глубоких знаний в областях, для которых предназначены эти материалы.

Действительно, если в качестве примера взять медицинскую науку, то медики развивают ее совместно с учеными других специальностей – физики создают новые приборы и устанавливают механизмы действия тех или иных физических факторов на организм. Химики – не только дают понимание механизмов регуляции на молекулярном уровне, но также синтезируют новые материалы, например, для хирургии, определяют пути воздействия на метаболизм и создают новые препараты, активно влияющие на процессы организма в требуемом направлении. Любые ре-

волюционные инженерные решения невозможны без наличия соответствующих материалов, способных работать в конкретных, часто экстремальных, условиях.

Можно смело утверждать, что, в конечном счете, материалы в значительной мере определяют возможности развития в любой области деятельности.

С другой стороны, необходимо знать какими свойствами должен обладать материал для решения конкретной задачи. В связи с этим, работа должна иметь обратную связь – в ней должны принимать участие все, кто включен в цепь необходимых исследований.

Наш многолетний опыт показывает, что создание керамических материалов с комплексом заданных свойств должен включать следующие компоненты:

- вникание в проблему;
- выявление механизмов и основных закономерностей;
- разработка модельной системы расчета материалов с комплексом заданных свойств;
- решение кинетической части;
- разработка технологической цепи;
- выбор химических элементов, позволяющих реализовать свойства целевого материала;
- выбор типа соединений, в которых находится исходный материал для получения заданных свойств (в виде оксидов, гидроксидов, солей, комплексных соединений и т.д.);
- выбор необходимого числа стадий технологического процесса;
- расчет энергий активации каждой стадии и кинетики каждого процесса;
- расчет оптимальных режимов предварительного синтеза (температура, время смешения, среда, время синтеза, режимы термообработки и т.д.);
- смешение предварительно синтезированных на основе предыдущих пунктов компонентов;
- выбор технологических режимов конечных стадий;
- переработка целевого материала до необходимого состояния (очистка, измельчение, сепарирование и т.д.);
- измерение и корректировка основных характеристик;

1.1. Методы синтеза керамических материалов

Керамические материалы получают следующими методами или их комбинацией:

- смешения оксидов (оксидный);
- термического разложения смеси солей (солевой);
- совместного осаждения карбонатов, оксалатов или гидроокисей металлов (соосаждения);
- сжигания распыленных растворов в высокотемпературном потоке;
- электролитическим;
- шенитным (бездиффузионным);
- криохимическим;
- плазменным;
- радиационным, преимущественно, из расплава;
- индукционным и др. [1, 3-5, 6, 7, 8, 9, 10, 11-15, 16].

Такая необходимость их многообразия обусловлено отсутствием единого метода, полностью отвечающего требованиям производства, а также наличием широкого арсенала технологических приемов, позволяющих наиболее рационально и обоснованно выбирать оптимальную технологию.

В каждом методе исходные компоненты (оксиды, соли металлов различных кислот, комплексные соединения) подвергаются соответствующей обработке. Но в любом случае конечным продуктом является оксид или смесь оксидов заданного химического состава. Независимо от метода исходные компоненты подвергаются химическому анализу на содержание основного вещества, по результатам которого рассчитывается шихта. Поступающее сырье может иметь различное содержание основного вещества, а также физико-химические характеристики, не регламентированные стандартом или техническими условиями, но важные для технологии. Это может наблюдаться в пределах одной партии поставки сырья, а иногда даже в одной упаковке. Поэтому в промышленных условиях целесообразно предусмотреть операцию усреднения исходных компонентов массой от десятков килограмм до нескольких тонн.

Усреднение – это та же операция смешения, но лишь для одного компонента. Определение основного вещества и других показателей материала в этом случае проводят после усреднения с помощью химического, спектрального и других методов. Если исходное сырье химически чисто, то допускается применение метода прокаливания пробы 25-100 г в корундовых тиглях при 1100-1150°C. При таких температурах большинство соединений и примесей разлагаются на оксиды, и основное вещество можно определить обычным аналитическим взвешиванием. В основном веществе необходимо учитывать влажность материала.

По результатам расчета шихты производят взвешивание исходных компонентов с необходимой точностью. Для повышения управляемости технологического процесса и воспроизводимости основных параметров изделий

актуальной является оценка химической активности (реакционной способности) исходных, а в дальнейшем и промежуточных материалов. Эта оценка – одна из решающих факторов в процессе синтеза материалов, определяет выбор технологических режимов. Стандарт на контроль активности отсутствует [1, 3]. Косвенно об активности материалов можно судить: по удельной поверхности; размеру и форме частиц; усадке при обжиге; скорости растворения в кислотах; кривым дифференциально-термического анализа; рентгенограммам и др. Для полиморфных материалов характерно разное кристаллографическое строение, поэтому активность различная. Например, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет реакционную способность выше, чем $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, так как первая модификация имеет больше дефектов.

Для воспроизводимости основных характеристик решающим условием является чистота исходных компонентов. В качестве исходных компонентов при оксидном методе используют оксиды различных квалификаций – ч, чда, хч и др. (чистый, чистый для анализа, химически чистый).

Исходные компоненты в расчетных количествах смешивают, обжигают, измельчают и приготавливают массу для последующего формования изделий. В зависимости от вида последнего это может быть: пресс-порошок для прессования; шликер для литья, паста для экструзии. Большинство керамических порошков – это хрупкие, твердые и абразивные материалы, лишенные природной пластичности. Для улучшения их формуемости, придания полуфабрикатам необходимой механической прочности, иногда в сочетании с эластичностью, в порошки вводят комплекс технологических добавок: связок, пластификаторов, смазок, растворителей, ПАВ различного функционального назначения. Количество добавок может быть 1-40% (мас). При последующей термической обработке они удаляются [17].

Главное назначение подготовительных операций в технологии – достижение максимальной гомогенности шихт исходных компонентов и придание им технологичности. Поэтому

операции помола проводят дважды в сухом состоянии или в виде суспензии. В последнем случае воду удаляют в распылительных сушильно-грануляционных установках (СГУ), где одновременно материал гранулируется и приобретает хорошую сыпучесть [2]. Гранулирование шихты после первого помола позволяет применить для ее предварительного обжига современные вращающиеся печи, а также печи с псевдоожиженным (виброкипящим) слоем, в которых материал находится постоянно в динамическом состоянии, что значительно интенсифицирует процесс предварительного синтеза материала и улучшает качество смеси. После второго помола сушку материалов в СГУ совмещают с получением пластифицированных пресс-порошков.

По другому варианту технологии, гранулированную шихту перед обжигом брикетируют, но в этом случае вводят дополнительную операцию дробления обожженных брикетов перед вторым помолом. Наиболее ответственным этапом технологии получения керамики является **спекание изделий**, при котором окончательно формируется необходимая кристаллическая структура, обеспечивающая заданные электромагнитные параметры изделий. Для регулирования окислительно-восстановительных процессов, полиморфных превращений и недопущения распада синтезированных твердых растворов в печах создают равновесные атмосферы с регулируемым парциальным давлением кислорода в вакууме или атмосфере защитных газов. Роль подготовительных операций обработки шихты при этом очень велика. Синтез материала сопровождается трудно регулируемой усадкой, что усложняет получение заданных допусков на геометрические размеры и требует механической обработки изделий: шлифования, полировки, притирки. Изделия контролируют на соответствие требованиям технических условий, стандартов и обычно маркируют и упаковывают в специальную тару.

Оксидный метод занимает доминирующее положение в керамическом производстве, основные достоинства которого заключаются:

- в простоте технологического процесса;
- достаточной точности сохранения заданного химического состава сложных синтезируемых композиций;
- отсутствию отходов и вредных примесей;
- невысокой стоимости сырья.

Известно, что склонность материалов к образованию термических трещин (основной вид брака в керамике) уменьшается с увеличением степени окисления порошков [3]. Оксидная технология обеспечивает высокое содержание кислорода в шихте и позволяет уменьшить брак в производстве.

К недостаткам метода следует отнести нестабильную и подчас невысокую реакционную способность оксидов, что объясняется довольно высоким совершенством и стабильностью кристаллической структуры. Для достижения однородности химического состава шихт требуется длительное и тщательное перемешивание, помол, а это приводит к загрязнению материала из-за намола вещества от мелющих шаров и корпусов оборудования. В технологии производства функциональной керамики это недопустимо. При использовании в технологии оксидов очень трудно учесть примеси, физико-химическое состояние частиц порошков, что в ряде случаев отрицательно сказывается на электрофизических параметрах и особенно их воспроизводимости. Большие резервы для улучшения технологичности оксидных материалов и повышения их характеристик кроются в тщательном соблюдении технологических регламентов и постоянном совершенствовании процесса.

Обеспечение заданного химического состава материала – непереносимое условие в технологии и закладывается оно при расчете шихты. Состав материала, как правило, строго регламентируется.

Метод термического разложения серноокислых солей. В отличие от оксидного в качестве исходных компонентов применяют водорастворимые соли серной, азотной, соляной и других кислот, однако первые получили наибольшее промышленное применение. Серноокислые соли содержат прочно связанную кристаллизационную воду, поэтому для

производства исходные компоненты берутся в виде кристаллогидратов металлов

Сущность солевой технологии – в дегидратации (удалении кристаллизационной воды) солей и последующем их термическом разложении до оксидов. Остальные операции, вплоть до получения готовых изделий, аналогичны оксидному методу. Технологический процесс дегидратации может быть в двух исполнениях.

В первом варианте соли расплавляют в собственной (кристаллизационной) воде при нагревании и затем ее выпаривают. Для технологичности в соли добавляют свободную воду в соотношении с массой соли 1:5. При повышении температуры в смеси протекают химические превращения. Первый вариант дегидратации солей утрачивает свое значение в крупнотоннажном производстве из-за несовершенства технологии и применяемого оборудования, но он был единственным до 70-х годов. Однако в отдельных производствах и лабораторных исследованиях он до сих пор незаменим.

Второй вариант позволяет практически полностью автоматизировать процесс и активно управлять им. Это достигнуто за счет применения аппаратов псевдокипящего (псевдоожоженного) слоя. Процесс при этом принципиально не изменяется, но исходные соли полностью растворяют в воде и приготавливают смесь растворов, которая по оксидам соответствует химическому составу синтезируемого материала. Для повышения растворимости солей и концентрации растворов, а это связано с увеличением производительности оборудования, их дополнительно подкисляют и подогревают. Полученные растворы контролируют, при необходимости корректируют химический состав, фильтруют и с помощью насосов по трубопроводам направляют в горячую камеру.

Полученные по солевому методу порошки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с оксидными композициями: высокая гомогенность смеси на молекулярном уровне (достигается смешением исходных компонентов в виде истинных водных раство-

ров); высокая химическая активность, что интенсифицирует реакции образования твердых растворов при синтезе материалов на предварительном и окончательном обжиге; сокращается длительность процессов смешения и помола из-за высокой однородности шихты, что уменьшает степень засорения химического состава материала.

Вместе с тем солевому методу присущи и серьезные недостатки. Исходные компоненты берут в виде кристаллогидратов, в которых содержание оксидов составляет примерно одну треть. Выход оксидов из гранулята – 45%. Следовательно, большая часть сырья в виде воды и образующихся газов перерабатывается непроизводительно. Сернистые газы загрязняют воздушный и водный бассейны вредными отходами производства, сильно сокращают стойкость технологического оборудования и оснастки, требуя применения дорогостоящих нержавеющей и кислотоупорных сталей и сплавов. Нежелательными являются кислотные остатки, так как при взаимодействии их с поливиниловым спиртом (ПВС) ухудшаются его связующие способности, что осложняет прессование изделий, а также и реологические свойства литейных шликеров. Солевые порошки могут иметь неравномерность химического состава по объему вследствие различной растворимости некоторых компонентов в смеси.

Расчет шихты по солевой технологии отличается некоторой специфичностью. Кроме определения необходимых количеств солей требуется еще рассчитать потребные объемы воды для растворения, при этом концентрация растворов должна быть максимальной [1, 19, 20].

Применение **функциональной керамики** позволяет провести процесс дегидратации наиболее с минимальными энергетическими затратами и с высоким качеством. Длина волны генерируемого функциональной керамикой излучения находится в области максимума поглощения молекулами воды. Кроме того, керамика генерирует излучение в виде мощных импульсов, что позволяет значительно увеличить проникновение инфракрасного из-

лучения вглубь материала. Как следствие, ускоряется самая медленная стадия процесса – диффузия воды из внутренних слоев, а процесс дегидратации идет равномерно по всему объему [49-51].

Метод совместного осаждения солей в своей начальной стадии принципиально не отличается и повторяет солевой метод. Процесс дополняется операциями, связанными с осаждением и выделением осадков, являющихся продуктами химического взаимодействия растворов солей или оснований [4, 5]. Исходными компонентами могут быть те же вещества, что и при солевом методе; азотно-, серно- и соляно-кислые водорастворимые соли металлов. В их растворы вводят осаждающие вещества. По названию осаждающих веществ получили названия и осажденные материалы: карбонаты, оксалаты и гидроокиси металлов.

Исходные соли и осаждающие вещества растворяют в дистиллированной воде, фильтруют от механических примесей, сливают вместе в определенном соотношении, непрерывно перемешивая. Для ускорения осаждения растворы обычно подогревают. Осадки отфильтровывают или отстаивают с декантированием, несколько раз промывают водой или слабым раствором осаждающего вещества для удаления растворимых примесей. После сушки при $T=120^{\circ}\text{C}$, помола и прокалки при $T=300-800^{\circ}\text{C}$ соли разлагаются и переходят в оксиды.

Метод соосаждения может применяться в различных вариантах:

- совместное осаждение всех компонентов;
- индивидуальное осаждение с последующим смешиванием осажденных компонентов;
- осаждение одной или нескольких составляющих с последующим смешением их с оксидами.

Преимущества соосажденных порошков схожи с солевыми. Этим методом получают мелкодисперсные, активные продукты. Так порошки Fe_2O_3 и NiO получают с размерами частиц около 0,01 мкм, ZnO – 0,1 мкм.

Недостатки метода:

- большое количество промывочных жидкостей;

- возможность загрязнения осадков адсорбированными щелочными остатками;

- и неприменимость при разной растворимости компонентов, так как возможно непропорциональное осаждение солей.

Кроме того, могут быть потери неопределенного количества материала с щелочным раствором и промывочными водами.

Анализ существующих методов получения керамических порошков показывает, что технологические процессы включают в себя большое количество операций и переходов, что приводит к значительной трудоемкости и большому числу нерегулируемых факторов в технологии, затрудняя воспроизводимость характеристик материалов.

Метод сжигания растворов азотнокислых солей в высокотемпературном газовом потоке. Внимание технологов все больше привлекают прямые методы получения синтезированных композиций из исходных материалов. К ним относится метод сжигания растворов азотнокислых солей в высокотемпературном газовом потоке. Приготовленная смесь растворов впрыскивается в горячую камеру, в которой происходит синтез материала непосредственно из капель раствора; полученный продукт собирают в специальный сборник. Впервые об этом методе сообщалось в 1956 г.; в 60-70 гг. метод воспроизведен и опробован МВТУ им. Н. Э. Баумана совместно с промышленными предприятиями [17].

Синтезированные композиции получают прямым методом непосредственно из раствора: в одной установке происходят процессы смещения, распыления, дегидратации, термического разложения и измельчения. В определенных условиях конструкция установки может быть значительно упрощена, если в качестве растворителя и топлива использовать горючую жидкость, например этиловый спирт. Такой вариант конструкции был испытан и показал свою работоспособность. Возможно также применение специальной муфельной печи с электрическим нагревом.

Степень дисперсности капель определяет дисперсность получаемого порошка, т. е. рас-

пылитель осуществляет как бы помол образующихся из капель твердых частиц.

Исходными материалами могут быть в принципе любые растворимые соли, но предпочтение следует отдать азотнокислым, так как они имеют низкую температуру начала термического разложения, равную 400-10⁰С.

Типичными технологическими режимами в работе установки являются: температура в камере, расход раствора через форсунку и кислорода, который характеризует окислительно-восстановительную способность среды в камере сжигания, необходимую для синтеза заданного твердого раствора из оксидов. Основное достоинство метода заключается в простоте и надежности аппаратного оформления; резком сокращении длительности технологического процесса и числа оборудования; автоматизации работы установок с возможностью активного регулирования качественных показателей получаемых продуктов. Характерно, что частицы имеют сильно развитую поверхность с большим количеством дефектов структуры, а это придает им высокую активность при спекании. Однако порошки имеют малую насыпную массу, плохо смачиваются ПВС, при прессовании образуются трещины и расслаиваются заготовки; во время спекания они более склонны к аномальному росту зерен при рекристаллизации. Дополнительная дезагрегация порошков и получение пластифицированных пресс-порошков методом распылительной сушки в значительной степени нивелируют указанные недостатки. Наибольшую эффективность эти порошки дают при горячем прессовании. В настоящее время не решен вопрос нейтрализации и утилизации отходящих окислов азота в методе сжигания растворов азотнокислых солей.

Плазмохимический метод в определенной степени аналогичен предыдущему, но шихта нагревается до более высоких температур. При изменении скорости плазменной струи изменяются морфологические характеристики шихты, обеспечивая эффект, в определенном смысле аналогичный размолу в струйной мельнице.

При **криохимическом методе** распыление растворов солей производится в жидкий, не смешивающийся с растворителем хладагент с получением сферических гранул. Затем растворитель из продукта удаляют с помощью сублимации (возгонки) льда при низких температурах, не превышающих температуру плавления криогранул.

Шенитный метод является бездиффузионным, при котором твердые растворы оксидов образуются из смеси солей типа шенитов $\text{MeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ непосредственно при термическом разложении. Можно получать высокую однородность смеси при относительно низких температурах [3].

Распылительная сушка – процесс дробления суспензии на капли с последующим их быстрым высыханием и образованием гранул шаровой формы с гладкой поверхностью. При этом в одной установке осуществляется несколько технологических операций: распыление и сушка суспензий, образование и сепарация высушенных гранул. Весь цикл длится доли минуты, а получаемые продукты имеют температуру не выше 55-70°C. В нашей стране первые опыты по применению распылительной сушки проведены в 1954, 1955 гг. [18].

Распыление – это дробление и распределение суспензии в некотором объеме в виде мелких капель, что позволяет получить развитую поверхность распыленного вещества. В результате механического воздействия на суспензию образуются движущиеся тонкие нити или пленки, распадающиеся на отдельные капли. Это происходит за счет кинетической энергии, передаваемой в зависимости от вида распылителя давлением насоса, сжатого воздуха.

Сущность сушки материалов в распыленном состоянии в том, что диспергированная в виде капель масса при своем движении в замкнутом нагретом объеме обезвоживается вследствие разности парциальных давлений паров жидкости на поверхности капель и в окружающей среде, обусловленных температурными воздействиями. По современным представлениям распылительная сушка – комплексный

процесс, состоящий из переноса тепла и влаги внутри материала, а также обмена энергией и массой между высушиваемым материалом и высушивающей средой. Благодаря большой удельной поверхности диспергированной массы происходит равномерное испарение влаги с поверхности всех капель. Выделение пара из частиц вызывает сильное торможение и снижение скорости полета этих частиц. Хотя начальная температура теплоносителя составляет 350-400°C, частицы этой температуры не достигнут, так как, перемещаясь с нагретым воздухом, они одновременно охлаждаются в результате испарения влаги. Шаровая форма гранул сохраняется благодаря поверхностной пленке, поверхностное натяжение которой стягивает глубинные молекулы капель суспензии. Этим методом можно получать гранулы с размерами от нескольких микрометров до 400-500 и более.

Для процесса распылительной сушки суспензий свойственно явление термического удара, обусловленного температурным градиентом в объемах отдельных гранул. На гранулах образуется упрочненная коркообразная оболочка, затрудняющая выход влаги. Это приводит к неравномерному распределению остаточной влажности в грануле – от сухой поверхности до пастообразного состояния в центре. При получении этим методом пластифицированных пресс-порошков в условиях значительного проявления термического удара ухудшается технологичность материала при прессовании изделий: уменьшение механической прочности прессовок; налипание массы порошка на прессующие пуансоны и т. п. Явление термического удара не следует рассматривать обособленно от схемы распыления и подачи теплоносителя, так как кинетика сушки от этого меняется. Когда применяются прямоточные установки, термический удар меньше, чем в противоточных. Хотя это явление присуще самому методу распылительной сушки, тем не менее, снижение степени его влияния и улучшение качества высушенных продуктов возможны и являются актуальными вопросами

технологии. Существует несколько путей борьбы с этим явлением:

- увеличение дисперсности распыла;
- снижение температуры сушки и разности температур на входе и выходе установки.

Наиболее эффективно применение специальных добавок ПАВ [17].

Главное при разработке технологии распылительной сушки для конкретных материалов состоит в правильном выборе типа и размеров камеры, в противном случае будет иметь место налипание материала внутри сушильной камеры и в большой мере проявится отрицательное явление термического удара при образовании гранул, возникнут серьезные трудности при внедрении новой технологии в производство.

Выбор и расчет установок производят по двум методикам – по материально-тепловому балансу и геометрическим размерам факела распыла суспензий [2, 18].

В технологии производства керамики распылительная сушка – прогрессивный технологический процесс. Быстрота превращения капли суспензии в твердую гранулу сохраняет высокую однородность химических составов шихт, полученную на предыдущих операциях мокрого смешения и помола. При сушке суспензий на поддонах в термостатах имеет место расслоение компонентов с разными физико-химическими свойствами. Пресс-порошки, полученные распылительной сушкой, не требуют подсушки, так же, как и прессованные изделия, обладают хорошими технологическими характеристиками, что позволяет увеличить точность и стабильность геометрических размеров, плотность структуры и качество изделий.

При получении гранулированного материала с заданными свойствами важными являются вопросы состава суспензий с комплексом различных ПАВ, факелообразование при распылении, скорость сушки, температура, давление, степень разряжения в камере.

В некоторых технологических процессах изготовления керамики операции смешения и помола шихты исходных компонентов прово-

дят в среде этилового спирта [242], так как вода не позволяет достичь нужного эффекта.

Вода при взаимодействии с некоторыми окислами образует гели на поверхности частиц (MgO , TiO_2) или не смачивает материал (сажа, стеараты) ввиду его гидрофобности. Эти обстоятельства препятствуют достижению гомогенности смеси и затрудняют измельчение. Этиловый спирт обладает значительно меньшими (в 2-3 раза) значениями поверхностного натяжения, сил межмолекулярного взаимодействия, параметра растворимости и значительно технологичнее воды, а также является ПАВ [17].

Физико-химическая механика дисперсных систем и материалов (ФХМ) – пограничная область науки и техники, объединяющая вопросы реологии, физики твердого тела, химии и механики материалов. Она зародилась на основе изучения поверхностных явлений на границах раздела дисперсных фаз и дисперсионных сред, развивается на базе технологии гетерогенных процессов. ФХМ устанавливает зависимости и закономерности формирования механических свойств тел от их состава, структуры, температуры, адсорбционного и химического взаимодействия с окружающей средой. Главная задача этой науки состоит в использовании совместного действия физических, химических и механических факторов для регулирования и оптимизации технологических процессов получения дисперсных материалов с заданными свойствами.

С позиций ФХМ синтез новых материалов происходит на основе механизмов двух процессов: деформации и разрушения материалов; образования новых структур. Это диаметрально противоположные процессы. В первом случае при обработке материалов следует понижать сопротивление деформации и разрушать их. Это процессы дробления, измельчения, смешения, обработки давлением, резанием и т. п. В другом, наоборот, создаются дисперсные материалы с помощью формования и спекания частиц, первоначально не связанных между собой. Таким образом, ФХМ можно определить как науку о разрушении материалов и образовании новых твердых тел

на принципе упрочнение – через разрушение. Для получения прочного материала, будь то тонкая керамика, огнеупоры, металлокерамика или бетон, необходимо измельчить, равномерно перемешать, предельно уплотнить смесь с наименьшим количеством жидкой фазы и затем подвергнуть термообработке. Следовательно, ФХМ – это составная часть общего материаловедения, науки о свойствах, методах исследования, получения и применения материалов.

В основу ФХМ легли выдающиеся исследования академика П. А. Ребиндера [1, 21, 22]. Он обосновал принципиальные положения:

- для проведения процессов обработки и формирования материалов недостаточно только механических воздействий;
- важны поверхностные физико-химические явления (адсорбция, смачивание, адгезия, электрохимические процессы, химические реакции и т. п.);
- дисперсность материалов рассматривается как универсальное состояние материалов в природе и различных технологических процессах.

Такой подход позволил развить представление о взаимодействиях в дисперсных структурах, создать теоретические основы регулирования, интенсификации и оптимизации гетерогенных процессов получения материалов. Фундаментальными ФХМ являются процессы адсорбционного понижения прочности на основе эффекта Ребиндера и учение о ПАВ.

Работы по ФХМ уже дали возможность развить и усовершенствовать процессы измельчения твердых веществ, формирования металлокерамических тел, разработать ряд новых направлений в использовании ПАВ, оптимизировать технологические процессы изготовления материалов с необходимыми свойствами. Применение, методов ФХМ при изучении деформационных процессов в керамических материалах позволяет не только исследовать физическую сущность явлений и процессов обработки и формования масс, но и теоретически обосновать методы конструирования технологического оборудования. В [2, 23, 24] описаны первые отечественные опыты по применению методов и концепций ФХМ

при разработке оборудования для смешивания порошков, создании рациональных конструкций машин для прессования пластических масс на основе изучения их коагуляционно-кристаллизационных структур.

Основной объект изучения ФХМ – дисперсные структуры, лежащие в основе процессов образования керамических материалов, которые можно рассматривать как совокупность операций по получению таких структур. Методами ФХМ изучаются:

- форма и размеры частиц материалов, теплота смачивания;
- поверхностная энергия;
- гидрофильно-гидрофобные характеристики;
- реологические и деформационные показатели дисперсий;
- кинетика и динамика процессов образования материалов в зависимости от концентраций, времени, температуры и внешних воздействий.

Дисперсные структуры, которыми оперирует ФХМ, относятся к коллоидно-химическим системам, размеры частиц которых 10^{-0,1} мкм и менее. Это в полной мере можно отнести к исходным компонентам, предварительно синтезированным композициям, пресспорошкам, суспензиям, шликерам, отформованным и спеченным изделиям из керамики.

Механохимическая активация. Молекулярно-кинетические процессы в дисперсных системах характеризуются явлениями типа адсорбции, хемосорбции, диффузии, частичной растворимости, конденсации в капиллярах и т. п. Помимо сил химического сродства в таких системах действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса, водородные связи и силы кулоновского притяжения. Реология изучает деформационные свойства и течение реальных тел или неупругое их поведение. Реологические явления постоянно сопровождают технологический процесс изготовления керамических материалов.

Таким образом, одним из решающих процессов в производстве оксидных керамических материалов, является механохимическая активация [25, 26] и диффузия в твердых телах [27-17]. Проведено достаточно много иссле-

дований, показывающих влияние механической активации на реакционную способность компонентов и основные характеристики целевых материалов. В частности [31], показана роль ультратонкого измельчения керамических порошков для процесса спекания. Также используются гидротермальные методы получения тонкодисперсных порошков [32]. Показано влияние тонкого измельчения добавок на образование покрытия и обжиг керамических диэлектриков [33].

Изучено воздействие условий помола на образование муллита из смеси каолинит-гидроксид алюминия при использовании планетарной шаровой мельницы [34].

Также изучалась обработка поверхности керамических порошков посредством измельчения в реакционной атмосфере шаровой мельницы, в том числе и обработка поверхности карбида кремния, фарфоровых масс [35-37], получение сверхпроводящих оксидов методом сухого механического измельчения [38], получение полупроводника на основе тонкого порошка оксида олова механохимическим способом [39].

Показано, что применение процессов механообработки сыпучих материалов позволяет получить новые функциональные свойства [40].

Изучены фазовые переходы в твердых телах под влиянием механической активации [41, 42].

Предложен механохимический низкотемпературный синтез керамических материалов [43].

Действительно, одним из основных условий протекания химической реакции между компонентами является их соударение или контакт. Увеличение удельной поверхности исходных порошков позволяет значительно увеличить контакт между реагирующими компонентами.

Особо следует остановиться на состоянии и связи воды в дисперсных системах, так как вода является постоянным спутником материалов на протяжении всего технологического процесса и от ее связи с частицами во

многом зависят структуры и характеристики промежуточных полуфабрикатов. Известны четыре формы связи воды с дисперсными материалами:

- свободная вода, захваченная структурой механически;

- адсорбционно-связанная вода – вследствие сродства поверхностей частиц с силами взаимодействия – вандерваальсовыми (0,4-4 кДж/моль) и водородными (20-28 кДж/моль). Такая вода лишена свободы и наибольшее взаимодействие проявляет при мономолекулярных слоях;

- химически связанная вода удерживается поверхностью твердого тела за счет более мощных химических сил (40-400 кДж/моль) в виде гидроксильных ионов, гидратов и кристаллогидратов;

- капиллярно-связанная вода, свойства которой определяются поверхностным натяжением и радиусам кривизны капилляра. При положительном смачивании давление пара над мениском жидкости будет всегда положительное. Такая вода может быть в порах материала.

Связанная вода существенно отличается по своим свойствам от свободной: плотность может возрасти до 1,2 (1,4) г/см³, уменьшается теплоемкость, диэлектрическая проницаемость [17]. Переход воды из связанного состояния в свободное равносильно фазовому переходу. Связанная вода, отнесенная к единице массы, характеризует гидрофильность вещества.

Свободная поверхностная энергия металлических монокристаллов составляет 0,5-1,0 Дж/м². В случае органических ПАВ понижение свободной энергии невелико и составляет сотые доли Дж/м², т. е. менее 10 %, однако и это может привести к существенным эффектам диспергирования, особенно в условиях Гриффитса. По отношению к ионным кристаллам, составляющим основу керамических материалов, родственными по химическому составу веществами являются, очевидно, расплавы солей, растворы электролитов, вода и некоторые органические соединения. Важно определить взаимосвязь адсорбции Γ , механического усилия P и прочности материала α . Комбинируя соотношение Гриффитса с условием Гиббса в его упрощенной форме (при малых C)

$$\Gamma = (C/RT) \cdot (d\sigma/dC),$$

где R – постоянная Больцмана; C – концентрация вещества; σ – поверхностное натяжение.

Если $d\sigma/dC < 0$, то это ПАВ и положительно адсорбируется на поверхности; $d\sigma/dC > 0$ – это поверхностно-инактивные вещества (ПИВ), которые своим присутствием вызывают повышение натяжения, поэтому не адсорбируются, а сами являются адсорбентами и используя математическое выражение эффекта Ребиндера, получили уравнение

$$\Gamma = -(2\sigma_0/P_0^2) \cdot 1/RT \{P_{md}P/d(\ln C)\}$$

Оно позволяет оценить адсорбцию по зависимости прочности от концентрации ПАВ в среде. Однако это уравнение не учитывает свойств ПАВ.

Необходимо учитывать и роль вяжущих и связок, от которых коренным образом зависят свойства получаемых материалов и изделий.

При изготовлении нагревателей или композитных материалов встает проблема контакта керамика-металл [44, 45, 46].

При расчете свойств целевых материалов необходимо учитывать их взаимодействие со средой, в которой они будут работать [47, 48], а также на формирование микроструктуры в процессе кристаллизации [39, 47].

В качестве примера рассмотрим особенности синтеза функциональной керамики на основе предложенной системы.

Материалы и реагенты. Использовались реактивы марок «ХЧ» и «ОСЧ».

Растворители: Спирт этиловый 96%,

Вода – дистиллированная,

Связка: Силикат натрия, силикат калия, поливиниловый спирт.

Смешивание и помол проводили в планетарных мельницах «Санд». В качестве материала мелющих емкостей использовался полиамид, в качестве мелющих тел – полиамид, фторопласт, либо шары из целевого материала.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводили на установках «Дрон 2» или «Дрон 3».

Микроскопические исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ 200 и оптического микроскопа «Карл Цейс Йена».

Предварительный синтез до 1300°C проводили в муфельных печах с фехралевым нагревателем в корундовых тиглях.

Предварительный синтез до 1700°C проводили в хромитлантановых печах производства «Эмитрон».

Спекание и отжиг образцов до 1700°C проводили в хромитлантановых печах производства «Эмитрон».

Как уже указывалось, целью работы является создание системы, позволяющей рассчитать состав, оптимальное содержание каждого компонента с достаточной для практики точностью и разработка технологической цепи производства целевого материала, а также изделий из него.

Рассмотрим блок-схему предлагаемой системы.

1. Правила, позволяющие определить оптимальный состав планируемой системы.

2. Правила, позволяющие технологически реализовать параметры системы, полученной по п.1, например, число необходимых стадий, выбор формы компонентов – в виде окислов или солей, гидроокисей, органических соединений, металлов и т.д., выбор оптимальной среды, температурные и другие режимы.

3. Правила, позволяющие реализовать свойства полученной системы в конкретном изделии. Здесь должны учитываться и дисперсность, и порядок смешения компонентов, среда, в которой идет смешение, режимы технологической подготовки, термообработки и т.д.

Рассмотрим более подробно каждый из пунктов предлагаемой блок-схемы.

Выбор оптимального состава планируемой системы. На этой стадии закладываются основные свойства и характеристики предполагаемой системы. Она является определяющей всей системы, т.к. неучтенные параметры на этом этапе, практически не могут быть исправлены на остальных этапах.

1. Задаются основные свойства планируемой системы – диапазон рабочих температур, среда, в которой предполагается использовать изделия или материалы, термостойкость, электрофизические, физико-механические, оптические, теплофизические и др. характеристики, которые необходимо обеспечить в конечном целевом материале или изделии. Следует учесть, что увеличение числа задаваемых параметров, расширение эксплуатационного диапазона планируемых материалов и изделий значительно усложняет объем расчетной и экспериментальной частей системы, в связи с чем необходимо ограничиваться необходимым числом параметров и диапазоном эксплуатации. Другими словами, необходим разумный подход в выборе заданных свойств целевых материалов и изделий.

2. Задаются правила, позволяющие выбрать оптимальную систему, удовлетворяющую заданным свойствам.

Приведем ряд правил, которые необходимо выполнять при выборе оптимальных составов.

- Одним из главных является, естественно, то, чтобы температура плавления и устойчивости выбираемых систем находились в диапазоне шире заданного рабочего. Кроме того, необходимо, чтобы соединения или твердые растворы, которые могут образоваться при синтезе и эксплуатации имели температуру плавления выше рабочего диапазона. Причем, необходимо учитывать возможные соединения с примесями, имеющимися в исходном сырье и температуру плавления самих примесей. Поясним более подробно этот тезис.

- Как известно, Макс Борн создал в 1915 г. теорию кристаллов, которая хорошо объясняла большое количество оптических, электрических и других свойств кристаллических тел. Справедливость теории была подтверждена большим количеством экспериментов, однако опыты, связанные с механическими свойствами кристаллов, находились в противоречии с предложенной теорией – измеренная прочность кристаллов оказывалась в сотни раз меньше тех величин, которые рассчитывались теоретически.

Объяснение наблюдаемым явлениям дал А. А. Гриффитс. В основе его теории лежат две фундаментальные идеи – разрушение тела надо рассматривать как следствие поглощенной этим телом энергии и что в реальном твердом теле имеются микроскопические трещины – зародыши будущих больших трещин. Из-за них и наблюдалось расхождение теории и эксперимента. Исходя из сказанного, рассмотрим ситуацию, при которой в твердом теле возникла трещина размера l . По первой идее Гриффитса, при этом высвобождаемая энергия в объеме пропорциональна l^3 , а площадь вновь образовавшейся поверхности будет пропорциональна лишь l . единица объема из-за приложенных нагрузок, допустим, равна a . Тогда высвобожденная энергия в объеме составит al^3 . Для образования единицы площади поверхности в зоне трещины нужна энергия b . Значит, образование трещины требует энергии bl^2 . Если с ростом трещины выделяется энергия большая, чем затрачивается на увеличение площади поверхности тела, то, учитывая, что $al^3 > b^2$, будет наблюдаться самопроизвольный рост трещины. Вывод: если трещина достаточно велика, расти ей энергетически выгодно, а если она меньше критического размера, т.е. $l < b/a$, то она устойчива.

Следует особо сказать об эффекте Ребиндера П. А., открытом в 1928 году. Во взаимодействии молекул ионных кристаллов решающую роль играют электрические силы. Если жидкость с диэлектрической проницаемостью ϵ попадает в трещину, имеющую размер меньше критического, то силы взаимодействия между зарядами ослабнут в ϵ раз, что приведет к уменьшению энергии b , необходимой для единицы поверхности, а это, в свою очередь, приведет к распространению трещин для тех напряжений, при которых без жидкости они были устойчивы.

Б. В. Дерягин показал, что расклинивающая способность жидкости максимальна, когда толщина слоя жидкости равна удвоенному диаметру молекулы, т.е. когда каждая поверхность трещины покрыта мономолекулярным слоем. Это говорит о том, что даже наличие микроскопических количеств указанных

примесей сильно ухудшает термостойкость и физико-механические свойства планируемых изделий. Для того чтобы изделие стало непригодным для дальнейшей эксплуатации, часто достаточно роста одной трещины.

Следовательно, необходимо избегать даже микроскопических количеств определенных примесей, а также возможности образования соединений или твердых растворов, имеющих температуру плавления ниже максимальной рабочей температуры. Попадая в микротрещины, они способствуют их самопроизвольному росту, из-за своей диэлектрической проницаемости.

Избежать подобной ситуации можно двумя путями:

- использовать особоочищенные реактивы,
- связывание примесей в соединения, которые имеют температуру плавления выше заданного рабочего диапазона и минимальное значение диэлектрической проницаемости.

Предпочтительнее второй путь, хотя он требует более широкого банка данных основных свойств материалов.

После выбора материалов по рабочему температурному диапазону, необходимо выбрать тип структуры матрицы, особенно, если она имеет ряд кристаллических модификаций. Типичным примером здесь может являться диоксид циркония, который имеет три основные кристаллические модификации – моноклинную, тетрагональную и кубическую типа флюорита. Переход из кубической или тетрагональной модификации в моноклинную, по литературным данным, сопровождается объемным эффектом в пределах 3-10%. Свойства указанных модификаций резко различаются. Тетрагональная модификация имеет высокие механические свойства. Кубическая модификация характеризуется отличными оптическими свойствами и достаточно хорошей электропроводностью в диапазоне температур 1000-2300°C, однако, необходимость стартового разогрева, низкая термостойкость, склонность к вторичной рекристаллизации и относительно низкая максимально допустимая скорость нагрева (не вы-

ше 2-4°C/мин), ограничивают ее применение в качестве высокотемпературного электропроводящего материала.

Учитывая сказанное, можно сделать вывод, что если необходимо получить высокие физико-механические свойства планируемого материала, например, на основе двуокиси циркония, то необходимо стабилизировать тетрагональную модификацию и, желатель-но, получать его с минимальной добавкой стабилизатора, а если необходимо иметь высокие электрофизические характеристики, то необходимо стабилизировать кубическую модификацию.

В настоящее время мы видим два пути стабилизации заданной кристаллической модификации:

- традиционный метод, основанный на стабилизации тетрагональной или кубической модификации за счет введения иона щелочноземельного или редкоземельного элемента;
- метод, основанный на вынужденной стабилизации заданной кристаллической модификации за счет того, что имеется устойчивая добавка, имеющая планируемую кристаллическую структуру и, на ней, как на затравке, сохраняется выбранная структура.

Первый из указанных методов требует введения значительных количеств стабилизатора, например, в системе диоксид циркония-иттрий – более 8 мол.%. Кроме того, получаемые материалы обладают высоким значением КТР и способностью к собирательной рекристаллизации, что ухудшает их термостойкость и физико-механические характеристики.

Второй из указанных методов позволяет обойтись количеством стабилизатора в 3-5 раз меньшим, причем, стабилизатор может нести ряд дополнительных функциональных нагрузок, таких как снижение КТР, устранение собирательной рекристаллизации, регулирование электрофизических характеристик как в сторону повышения электропроводности, так и электроизоляционных свойств, улучшение механических характеристик и термостойкости.

Следующим правилом выбора оптимального состава, является введение добавок, устраня-

ющих собирательную рекристаллизацию. Указанная цель может быть достигнута, по крайней мере, двумя путями. Прежде чем их выделить, рассмотрим, с чем связана собирательная рекристаллизация с точки зрения энергетики. Не останавливаясь подробно на процессах спекания, отметим лишь, что с точки зрения энергетики, система при спекании стремится к минимуму поверхностной энергии – это и является движущей силой процесса спекания. На конечных стадиях спекания или при работе полученных материалов и изделий в области высоких температур, наблюдается рост крупных зерен кристаллов. Определяющей силой роста зерен является избыточная поверхностная энергия, которая особенно велика в районе искривленных границ. Зерна материала занимают места в системе максимально плотной упаковки. Угол между границами трех зерен стремится к 120 градусам, а сами зерна – к форме шестигранника. В действительности, зерна имеют разное число сторон, а границы их искривлены. У зерен, с числом сторон меньше шести, границы выпуклы, а с большим шести – вогнуты. Система, стремясь уменьшить свободную энергию, смещает границы к своим центрам кривизны.

Вследствие этого, зерна с числом сторон >6 увеличиваются, а с числом сторон <6 – уменьшаются. Происходит рост крупных зерен за счет мелких. Этот процесс и называется собирательной или вторичной рекристаллизацией. Если указанное явление сравнить с первичной рекристаллизацией, благодаря которой, фактически и происходит спекание, то можно отметить, что характерное отличие их заключается в движении границ зерен от центра кривизны – для первичной рекристаллизации – и, наоборот, к центру – в случае вторичной рекристаллизации. Можно также отметить, что скорость движения границы обратно пропорциональна радиусу зерен. Теоретически, рост зерен должен идти до тех пор, пока образец не станет монокристаллом. Практически этого не бывает в силу известных причин.

Рост зерен может быть ограничен включениями второй фазы. Принцип ограничения роста зерен наличием второй фазы за-

ключается в том, что для того, чтобы обойти включение этой фазы, необходимо увеличить поверхностную энергию, за счет огибания, что термодинамически невыгодно. Поэтому наличие второй фазы останавливает движение границ, а ее количеством можно регулировать средний размер зерна целевого материала или изделия. Предельный размер зерна может быть приблизительно оценен отношением

$$R_{\max} \sim d/f,$$

где d – размер включений, f – объемная доля включений.

Вторым путем может быть наличие компонентов с повышенной летучестью или присутствие жидкой фазы, которые ограничивают или полностью устраняют рост зерен. Однако, как уже было указано, необходимо тщательно относиться к выбору жидкой фазы и ее основных характеристик, в частности, к ее реакционной способности и диэлектрической проницаемости.

Следующими правилами, которыми можно ориентироваться в выборе планируемых систем, следует считать принципы введения добавок, придающих системам необходимые основные качества. Рассмотрим эти правила на примере хромитов редкоземельных элементов.

Из хромитов редкоземельных элементов хромиты лантана и неодима наиболее доступны для промышленного применения и, кроме того, имеют максимальные температуры плавления.

Их основные недостатки:

- высокая летучесть хрома при температурах выше 1600-1700°C;

- наличие фазового перехода в области ~300°C, который приводит к резкому снижению термостойкости – после трех циклов термоциклирования 1000°C – воздух прочность снижается в 18-58 раз;

- ограниченная скорость нагрева, связанная с тем, что материал имеет низкую теплопроводность и отрицательный температурный коэффициент электросопротивления – при высокой скорости нагрева образуется проплав и растрескивание во внутренней части нагревателей, что приводит к полному выходу их из строя.

Первый недостаток может быть устранен введением в систему добавок, взаимодействующие с хромом, который выделяется за счет разложения хромита РЗЭ при высокой температуре и связывают его в устойчивое соединение, а с понижением температуры эти соединения разлагаются и, освободившийся хром вновь связывается оксидом РЗЭ.

Такой принцип позволяет создавать системы имеющие массоунос в 10-20 раз ниже, чем хромиты без указанных добавок.

Устранить фазовый переход при температуре $\sim 300^\circ\text{C}$ можно за счет стабилизации структуры введением добавок имеющих ромбическую структуру, что не позволяет перестроиться в орторомбическую структуру.

Выбор оптимальных структур и составов является лишь частью задачи синтеза материалов и изделий с заданными свойствами.

Второй, не менее важной ее частью, является разработка технологической цепи синтеза целевого материала, т. к. запланированные свойства могут быть реализованы только при определенной технологической последовательности обработки рассчитанных составов.

В ее основе лежит учет кинетики и хода возможных процессов[52]. Предположим, что рассчитана оптимальная система как по структуре, так и по химсоставу. Компоненты должны взаимодействовать только таким образом, чтобы синтезировались заданные соединения и твердые растворы. Реакции, чаще всего, могут проходить несколькими путями. Следовательно, необходимо выбрать такую технологическую цепь, которая позволит связать конкретные компоненты между собой и в определенном количестве, исключив побочные химические процессы. Необходимо выбирать компоненты, которые должны прореагировать друг с другом только по заданному пути. Для этого энергия активации заданного процесса должна быть ниже энергии активации всех возможных побочных реакций. Регуляторами в данном случае могут выступать реакционная среда, температура, вид, в котором взяты компоненты – в виде оксидов, гидрооксидов, солей, элементоорганических соедине-

ний и т.д. Все необходимые исходные данные могут быть взяты из имеющихся таблиц и справочников, а недостающие – измерены экспериментальным путем.

Таким образом, на данном этапе вырабатывается необходимые технологическая схема для синтеза целевых материалов с заданными свойствами.

Конкретный пример практической реализации.

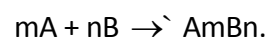
В качестве сравниваемых методов синтеза использовались следующие:

1. Плазменный (Новосибирск – ИЯФСО РАН, С-Пб – Гипроцемент) на установке мощностью электронного потока до 100 кВт;
2. Радиационный – Большая Солнечная Печь мощностью до 1 МВт (Паркент, Ташкент ИМ АН РУз).

В качестве объекта исследования выбрана система $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, которая в дальнейшем легировалась для придания необходимых характеристик.

На основе этого материала была получена специальная керамика, позволяющая преобразовывать непрерывную энергию первичного источника, в мощное импульсное излучение в относительно узком спектральном диапазоне [49,50,51].

Сложность синтеза материалов стехиометрического состава в условиях ударного воздействия энергии, заключается в том, что обычно различные компоненты имеют различное давление паров. Кроме того, в большинстве случаев, оксиды с более высокой валентностью переходят в газообразное состояние легче, чем в более низком. В данной системе это относится в большей мере к оксиду хрома. В связи со сказанным рассмотрим систему из двух компонент, один из которых является летучим.



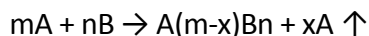
Для данной реакции

$$V = k[A]^m[B]^n/[AB],$$

где V – скорость реакции, $[A]$ – концентрация компонента А, $[B]$ – концентрация компонента В, $[AB]$ – концентрация соединения АВ, k – константа

скорости реакции, m и n – мольные концентрации компонент А и В.

Предположим, что компонент А является летучим. Тогда концентрация А является функцией от температуры и равновесие $A \rightarrow A \uparrow$ смещается в правую сторону, начиная с пороговой температуры T_n . Наблюдается следующий процесс:



Это приводит к недостатку компонента А в конечном продукте. В результате образуется соединение АВ и избыток компонента В.

Если ввести в систему дополнительный компонент С, который имеет температуру плавления и кипения ниже, но возможно ближе к T_n , а также не взаимодействует химически с А, В и АВ, то в этом случае при нагреве в солнечной печи образуется расплав С, в котором происходит синтез АВ. Преимущества данного метода:

Во-первых, в жидкой фазе С существенно улучшается диффузия А и В, температура во всем объеме выравнивается и это приводит к равномерному синтезу АВ.

Во-вторых, температура не может подняться выше, чем $T_{кип}$ компонента С. Следовательно, возгонки компонента А не происходит, так как температура кипения компонента С ниже, чем температура возгонки компонента А.

В-третьих, регулируя количество компонента С, мы можем регулировать время предварительного синтеза АВ, так как до тех пор пока не произойдет полного удаления компонента С за счет испарения, температура смеси будет находиться на уровне $T_{кип}$ компонента С.

Синтез хромита лантана на БСП.

При обычном синтезе на БСП происходит возгонка оксида хрома за счет изменения валентности при температуре около 800 градусов Цельсия Cr (Ш) в Cr(IV). Следовательно, в конечном продукте будет избыток свободного оксида лантана, который, из-за своей гигроскопичности, после охлаждения и непродолжительной выдержки на воздухе, начинает поглощать пары воды, превращается в гидроксид, а это уже приводит к увеличению объема материала и полному его рассыпанию в

мельчайшую пыль. Увеличение оксида хрома в исходной шихте не устраняет этого явления, так как с увеличением концентрации оксида хрома, в соответствии с законом действия масс, процесс смещается в сторону возгонки оксида хрома за счет перехода в более окисленное состояние. Если добавить некоторое количество карбоната натрия, то интервал температур предварительного синтеза хромита лантана находится не выше температуры разложения и кипения карбоната натрия, а количеством данной добавки позволяет регулировать время предварительного синтеза хромита лантана. Конечный материал не содержит следов соединений натрия, так как конечная стадия синтеза происходит в расплаве уже синтезированного хромита лантана при температуре выше 2500-2600 градусов Цельсия. В этом случае весь натрий будет полностью удален из конечного материала.

Следующим способом стабилизации заданного стехиометрического состава, является метод образования промежуточных соединений. Этот метод хорошо использовать в тех случаях, когда требуется не только получить чистое соединение, но и придать ему определенные свойства.

Если в системе имеются компоненты А и В и один из них летучий, можно ввести в шихту дополнительный компонент D, который образует соединение AD с оксидом хрома, причем, это соединение имеет температуры плавления и разложения ниже T_n .

Соединение AD имеет температуру плавления ниже T_n . Следовательно, образуется жидкая фаза AD, которая имеет все преимущества добавок первого рода, описанных выше:

1) В жидкой фазе AD улучшается диффузия А и В, чем в твердой фазе; температура во всем объеме выравнивается, что приводит к равномерному синтезу АВ.

2) Температура не может подняться выше, чем $T_{кип}$ (или температура разложения) соединения AD. Следовательно, возгонки компонента А не происходит, так как температура кипения компонента AD ниже, чем температура возгонки компоненты А.

3) Регулируя количество компонента D, можно регулировать время предварительного синтеза АВ, так как пока не произойдет полного разложения AD, температура смеси будет находиться в интервале $T_{кип} - T_{разлож} AD$. Увеличение количества D, приводит к увеличению времени предварительного синтеза АВ в заданных температурных условиях.

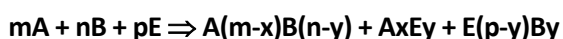
Синтез соединения АВ, происходит с очень активным компонентом А, выделяющемся из реакции разложения соединения AD, так как постоянно наблюдается синтез и распад промежуточного соединения AD, а это означает, что реакционная активность А будет значительно выше, чем при использовании обычного компонента А.

После полного синтеза в системе сохраняется компонент D (который может быть сам по себе сложным композитом) как необходимая добавка для придания определенных свойств целевому материалу (физико-механических, электрофизических, оптических и др.).

Следующим путем стабилизации заданного состава целевого продукта является метод связывания остатка одного из компонентов (менее летучего) в стабильное состояние.

В большинстве случаев, требуется вводить какие-либо специальные добавки, улучшающие эксплуатационные свойства целевых материалов и изделий из них. В частности, введение небольших количеств оксида алюминия в хромиты лантана или неодима, значительно снижает летучесть хрома при их эксплуатации в экстремальных условиях и, следовательно, продлевает срок их службы.

Если ввести в систему компонент Е в количестве (у), который свяжет избыток компонента В, то получим



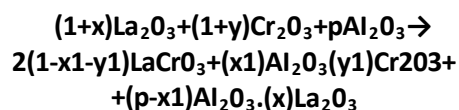
В действительности процесс происходит в две стадии. На первой компонент А активизируется и готовится к возгонке, на второй компонент Е начинает интенсивно взаимодействовать с активизированной частью компонента А и образует устойчивое соединение

$AxEy$, а также реагирует со свободной частью компоненты В, образуя $E(p-y)By$.

Таким образом, образуется устойчивая система, удовлетворяющая поставленным требованиям, причем, что особенно важно, она образуется в один цикл при синтезе с использованием БСП.

В качестве примера приведем схему синтеза хромита лантана или неодима с добавками твердых растворов оксид алюминия-оксид лантана и оксид алюминия-оксид хрома (в конечном материале).

В этом случае процесс может быть записан как



Как известно, оксид алюминия образует широкий ряд твердых растворов с оксидом хрома, поэтому, оксид хрома хорошо связывается с оксидом алюминия и не успевает возогнаться. В то же время, оксид лантана образует целое семейство очень стабильных, прочных и высокотемпературных соединений с оксидом алюминия, причем кристаллическая структура этих соединений отличается от кристаллической структуры хромита лантана. Это приводит к тому, что целевой материал получается повышенной прочностью и термостойкости, так как не наблюдается вторичной рекристаллизации из-за наличия второй фазы.

Синтез в плазме. Как уже отмечалось, для сравнения плавку проводили также на плазматроне (Новосибирск – ИЯФ СО РАН, С-Пб – Гипроцемент) на установке мощностью электронного потока до 100 кВт. Результаты приведены в Таблице 1.

Таблица 1.

Синтез $La_2O_3 + Cr_2O_3$ – эквимольное соотношение на плазматроне и БСП

Метод синтеза		
	Плазменный на плазматроне 100 кВт	Радиационный на БСП 1000 кВт
Потеря массы, %	0,05-0,1	5-12

Как следует из приведенных данных, при плавке с применением плазматрона потеря массы составляет незначительную величину (на уровне ошибки измерений). При использовании солнечной печи она становится существенной. Связано это с тем, что плавка в электронном пучке способствует сохранению валентности хрома (+3), плавка же с использованием солнечной энергии приводит к изменению валентности хрома на более высокие, а такие соединения обладают высокой летучестью при высоких температурах.

Список литературы:

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика Избранные труды. М. «Наука», 1979, Т. 2. 382 с.
2. Поляков А. А., Круглицкий Н. Н. Распылительная сушка в технологии радиоэлектронных материалов. М. Радио и связь, 1982, 72 с.
3. Летюк Л. М., Журавлев Г. И. «Химия» и технология ферритов. Л. «Химия», 1983, 256с.
4. Рабкин Л. И., Соскин Л. А., Эпштейн Б. Ш. Ферриты. Л. Энергия, 1968, 384 с.
5. Журавлев Г. И. «Химия» и технология ферритов. Л. «Химия», 1970, 192 с.
6. Riskiev T.T., Abdurakhmanov A.A., Akbarov R.U. Renewable Energy. Moscow. Intersolarcentre. 1997. №1. p.47-48.
7. Адылов Г.Т., Файзиев Ш.А., Пайзуллаханов М.С., Ирмамова Ш., Холикова Г. Огнеупорные материалы на базе промышленных отходов. Конструкция и технологии получения изделий из неметаллических материалов Обнинск, Россия, 2004 г. Сборник докладов. с.78-79.
8. Адылов Г.Т. Кулагина Н.А., Мансурова Э.П., Руми М.Х. Стеклокристаллические материалы на основе кордиеритового стекла, полученного на солнечной печи. Гелиотехника, 2005, №2, с. 77-81.
9. Салихов Т.П., Кан В.В., Уразаева Э.М., Саватюгина Т.В., Арушанов Г.М. Химико-термический метод переработки промышленных отходов на солнечных печах. Гелиотехника, 2005, №2, с.52-56.
10. Файзиев Ш.А. Синтез карбонитрида циркония с использованием лучистого нагрева. Труды конференции, посвященной 60-летию образования ФТИ АН РУЗ, 2004, с.175-177.
11. Адылов Г.Т. и др. Стеклокристаллические материалы на основе сподуменового стекла, полученного на солнечной печи. Стекло и керамика, 2005, №11, с.44-46.
12. Адылов Г.Т., Кулагина Н.А., Мансурова Э.П., Руми М.Х. Синтез стекла сподуменового состава с использованием концентрированного лучистого потока. Гелиотехника., 2005, № 4. с. 68-71.
13. Салихов Т.П., Кан В.В., Уразаева Э.М., Саватюгина Т.В., Арушанов Г.М. Особенности кристаллизации расплава иттрийалюминиевого граната на солнечных печах. Гелиотехника, 2003, №2, с. 66-71.
14. Адылов Г.Т., Руми М.Х. Стеклокристаллические материалы на основе кордиеритового стекла, полученного на солнечной печи. Гелиотехника, 2005, №2, с.77-81.
15. Адылов Г.Т., Руми М.Х. и др. Стеклокристаллические материалы на основе сподуменового стекла, полученного на солнечной печи. Стекло и керамика., 2005, № 11, с. 44-46.
16. Салихов Т.П., Кан В.В., Уразаева Э.М., Саватюгина Т.В., Арушанов Г.М. Керамические мембраны на основе сульфатированного катализатора Клауса. Гелиотехника, 2005, № 3, с.61-64.
17. Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов. «Радио и связь», 1989, с.200.
18. Белопольский М. С. Сушка керамических суспензий в распылительных сушилках. М. Стройиздат, 1972, 120 с.
19. Остроушко А.А. Физико-химические основы получения сложных оксидов из полимерно-солевых композиций. Автореферат докт. дисс. М., 1996
20. Кертман А.В. Оптическая сульфидная керамика. СОЖ, ХИМИЯ, 2000
21. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М. «Наука», 1978, Т. 1. 368 с.
22. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. Киев: Вища школа, 1976, Ч.2. 208 с.
23. Брагинский Г. И., Тимофеев Е. Н. Технология магнитных лент. Л. «Химия», 1974, 352с.
24. Нечипоренко С. П. О формировании керамических изделий в ленточных прессах. Киев: Наука думка, 1971, 190 с.
25. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. «Наука», 1986, с.305.
26. Schmidt W.G. Ultra-fine grinding of ceramic powders for the sintering process. Inter-ceram. – 1991. – Vol. 40, N 1. – p. 15-18.
27. Жарский И.М., Новиков Г.И. Физические методы исследования в неорганической химии. М., 1988, с. 270.
28. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. «Наука», 1989, с.208.

29. Копейкин В.А., Левинов Б.М. Сухие кислые фосфатные связующие. Тезисы докладов научно-технического совещания: «Исследование и применение вяжущих для изготовления огнеупоров» Свердловск 1990, 8-9.
30. Naito N., Yoshikawa M., Yousuya T. et al. Production of superconductive oxides by dry mechanical method. 1991. p. 424-432.
31. Somiya S. Hydrothermal preparation of fine powders. Adv. Ceram. III. – London: New York, 1990. – p. 207-243.
32. Koshika I., Tanaka K., Inada I. The effect of the fine grinding additives on sheet formation and the sintering of ceramic dielectrics. et al. Funtai Kogaku Kaishi = J. of the Soc. of Powder Technology of Japan. – 1991. – Vol. 28, N 3. – p. 150-154.
33. Improvement of mullite formation by dry grinding of kaolinite – aluminium hydroxide mixture using a planetary ball mill. / Ryu H., Kasai E., Sugiyama K. et al. –P. 45-46.
34. The surface-treatment of ceramic powders through pulverization in a reactive atmosphere by means of ball mill. 4. Surface-treatment of silicon carbide. Suzuki N., Go Y., Baba N. et al. Funtai Kogaku Kaishi = J. of the Soc. of Powder Technology of Japan. – 1991. – Vol. 28, N 11. – p.670-678.
35. Trockenmahlen und Granulieren von Porzellanmassen. Keramische Ztschr. – 1991. – Bd 43, N 4. – S. 256-258.
36. Utsuge H., Endo A., Stizuki N. Surface-treatment of ceramic powders through pulverization in a reactive atmosphere by means of ball mill. 1992, p. 337-344.
37. Production of superconductive oxides by dry mechanical method. / Naito N., Yoshikawa M., Yousuya T. et al. 1991. p. 424-432.
38. Preparation of semiconductive tin oxide fine powder by mechanochemical processings. / Shionis M., Nakamura N., Matsumura Y. et al. 1991. p. 445-452.
39. Yokoyama T. Application of mechanotreatment processes of dry materials with purpose of production of new functional properties. Funsay = Micromeritics. 1991. N 35. p. 91-96.
40. Pavlovic V.B., Marinkovic Z.V., Pavlovic V.p. et al. Phase transformations and thermal effects of mechanically activated BaCO₃-TiO₂ system Ferroelectrics. – 2002. – Vol. 271. – p. 1981-1986.
41. Wang K.-Y., Spinu L., He J. et al. Phase transition and magnetotransport properties of ball-milled half-metallic CrO₂ J. of Applied Physics.-2002.-Vol. 91, N 10, Pt 3. – p. 8204-8206.
42. Аввакумов Е.Г. Мягкий механохимический синтез – перспективный низкотемпературный метод получения оксидных материалов Высокотемпературная химия силикатов и оксидов. VIII Всерос. совещ., С-Петербург, 19-21 нояб., 2002: Тез. докл. – с. 27.
43. Аввакумов Е.Г., Каракчиев Л.Г. Сравнение мягкого механохимического и золь-гель методов получения дисперсных оксидных материалов Кристаллизация в наносистемах. Междунар. науч. конф., 10-12 сент., 2002: Сб. тез. – Иваново, 2002. – с. 42.
44. Castro A. Layered perovskite oxides: synthesis, structural characteristics and electrical properties Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. – 2002. – Vol. 41, N 1. – p. 45-54.
45. Григорьева Т.Ф., Иванов Е.Ю., Барина А.П. и др. Механохимическое получение нанокомпозитов в системах металл-оксид. Кристаллизация в наносистемах. Междунар. науч. конф., 10-12 сент., 2002: Сб. тез. – Иваново, 2002. – с. 93.
46. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. Под ред. Н. Д. Девяткина. М. Энергия, 1973. 410 с.
47. Керамика и ее спаи с металлом в технике. Под ред. В. А. Преснова и Н. А. Иофиса. М. «Атомиздат», 1969. 232 с.
48. Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. Вып. 14., 1973, 142 с.
49. Взаимодействие огнеупоров с металлами и шлаками. Вып.15, Л.1974, 180 с.
50. Rachimov, R.C.; Ermakov, V.P.; John, P.; Rachimov, M.R. Anwendung funktioneller keramiken für technologien des trocknens mit impuls-infrarot. Фрайбергские исследовательские папки. Журнал Горной Академии. Freiburger Forschungshefte, Опубликовано 02.06.2014, С. 1-44
51. Rustam Ch. Rachimov, Mechanismus zur Erzeugung von Infrerotimpulsen mit funktionalen Keramiken. Фрайбергские исследовательские папки. Журнал Горной Академии. Freiburger Forschungshefte, 2014, март, С. 1-13
52. Рахимов Р. Х. Синтез функциональной керамики на бсп и разработки на ее основе. Computational nanotechnology, сентябрь 2015, с.11-26
53. Рахимов Р.Х., Мейке А.В. «Visual Kinetics» – Пакет программ для химико-кинетических расчетов в материаловедении. Новые материалы и приборы. Тезисы докладов I международной научной конференции. Ташкент, 2-4 ноября 1994 г. с.54