

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания

по дисциплине «Основы технологии керамических материалов»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

Оглавление

Тема 1. Общие представления о керамике. Классификация керамик по назначению: строительная, хозяйственно-бытовая, техническая; биокерамика.	3
Тема 2. Свойства керамических материалов: плотность, пористость, водопоглощение, механические, упругие и деформационные свойства; теплофизические и термические характеристики; химические, электрофизические, магнитные и оптические свойства	6
Тема 3. Методы синтеза керамического порошка: метод соосаждения; распылительная сушка; криохимический метод; метод гетерофазного синтеза; лазерная абляция; плазмохимическое осаждение порошков	14
Тема 4. Измельчение материалов: теории измельчения; кинетика помола; мокрый помол. Разделение керамического порошка на фракции и подбор фракционного состава керамического порошка	18
Тема 5. Методы формования керамических изделий: полусухое одноосное прессование; изостатическое прессование; горячее прессование. Формование керамических изделий из пластичных масс. Разновидности метода	22
Тема 6. Процессы при спекании и обжиге: твердофазное спекание как диффузионный процесс; жидкостное спекание; изменение размера пор, давления газа в порах при спекании; собирательная рекристаллизация. Кинетика спекания. Методы интенсификации процессов спекания	28
Тема 7. Принципы выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики: спекающие добавки для монооксидной керамики и соединений оксидов. Типы твердых растворов в некоторых оксидных системах	35
Тема 8. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах: общие сведения о строении границ и процессах рекристаллизации в оксидных керамиках; процессы рекристаллизации в корундовой керамике. Особенности рекристаллизации в чистых оксидах и в системах с добавками, образующими твердые растворы	41
Тема 9. Технологии оптической керамики: реактивное и неактивное спекание. Требования к порошкам, используемым при изготовлении оптической керамики	48
Список литературы.....	53

Тема 1. Общие представления о керамике. Классификация керамик по назначению: строительная, хозяйственно-бытовая, техническая; биокерамика.

Общие представления о керамике

Керамика (др.-греч. κέραμος – глина) – изделия из неорганических материалов (например, глины) и их смесей с минеральными добавками, изготавливаемые под воздействием высокой температуры (1200 – 2500 °С) спекания с последующим охлаждением. Керамические материалы – это поликристаллические материалы, получаемые спеканием глин и их смесей с минеральными добавками, а также спеканием оксидов и других тугоплавких соединений.

Благодаря широкому диапазону разнообразных физических и химических свойств керамике принадлежит заметная роль в области современного материаловедения. В XX столетии были созданы новые керамические материалы для использования в полупроводниковой индустрии и др. областях. В последние годы интерес к конструкционной и функциональной керамике возрос, что обусловлено многими обстоятельствами, и прежде всего возможностью создания новых материалов с необходимыми свойствами.

Перспективность керамических материалов и изделий обусловлена многими факторами, среди которых наиболее важны следующие:

1. Керамика отличается исключительным многообразием свойств (многофункциональностью) по сравнению с другими типами материалов (металлами и полимерами). Среди видов керамики всегда можно найти такие, которые с успехом заменяют металлы и полимеры, тогда как обратное возможно далеко не во всех случаях.
2. Важным достоинством керамики является высокая доступность сырья, в том числе для получения бескислородной керамики типа карбидов и нитридов кремния, циркония или алюминия, заменяющих дефицитные металлы.
3. Технология получения конструкционной керамики, как правило, менее энергоемка, чем производство альтернативных металлических материалов. Например, затраты энергии на производство технической бескислородной керамики типа нитрида кремния значительно ниже, чем в производстве важнейших металлических конструкционных материалов.
4. Производство керамики, как правило, не загрязняет окружающую среду в такой мере, как металлургия, а сами керамические материалы позволяют принимать экологически оправданные технологические и технические решения. Примером может служить получение водорода высокотемпературным электролизом воды в электролизерах с керамическими электродами и электролитами.
5. Получение керамики обычно более безопасно, чем производство альтернативных металлических материалов (благодаря отсутствию процессов электролиза, пирометаллургии, воздействия агрессивных сред), а керамика со специальными электрическими свойствами позволяет создать высокоэффективные противопожарные системы и системы предупреждения взрывов (электрохимические детекторы, или сенсоры).
6. Керамические материалы по сравнению с металлами обладают более высокими коррозионной стойкостью и устойчивостью к радиационным воздействиям, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах. В этой связи следует упомянуть, что попытка замены магнитной керамики в качестве элементов памяти ЭВМ на полупроводниковые интегральные элементы не удалась в космических аппаратах, так как оказалось, что полупроводниковые элементы под действием радиации перестают нормально функционировать.
7. Керамические материалы обладают большей биологической совместимостью, чем металлы и полимеры, и это позволяет использовать их в медицине как для имплантации искусственных органов, так и в качестве конструкционных материалов в биотехнологии и генной инженерии.
8. Использование керамики открывает возможность для создания разнообразных по свойствам материалов в пределах одной и той же химической композиции. Любое, даже самое малое керамическое изделие состоит из огромного числа кристаллитов, размер, форма и относительное

расположение которых определяют их свойства. Отсюда возникает перспектива дальнейшей микроминиатюризации приборов с использованием керамических элементов.

В керамической технологии используют главным образом каолины и глины, а также чистые оксиды. Под каолинами и глинами понимают природные водные алюмосиликаты с различными примесями, способные при замешивании с водой образовывать пластичное тесто, которое после обжига необратимо переходит в камневидное состояние.

Керамические изделия изготавливают из одного либо нескольких природных или техногенных неорганических неметаллических материалов путем их предварительного дробления, измельчения и перемешивания с добавлением при необходимости связующих и иных компонентов. Далее следуют формование полуфабриката из полученных масс (порошкообразных, тестообразных или жидкотекучих) и завершающая термическая обработка, обеспечивающая получение готовых изделий с заданной структурой, фазовым составом и свойствами.

В настоящее время керамику можно определить как совокупность изделий, обладающих общими признаками.

Керамика не окисляется и устойчива в более высокотемпературной области, чем металлы. Например, температура плавления карбида гафния ($3930\text{ }^{\circ}\text{C}$) на $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ выше, чем у вольфрама. У распространенных керамических материалов (оксидов алюминия, магния, тория) термическая устойчивость намного превышает устойчивость большинства сталей и сплавов. Модуль упругости керамических волокон на порядок выше, чем у металлов.

В семействе керамик легко можно найти материалы как с большими, так и малыми (даже отрицательными) значениями коэффициента термического расширения.

Также широк спектр материалов, среди которых есть и диэлектрики, и полупроводники, и проводники (сравнимые по проводимости с металлами), и сверхпроводники. Важнейшими компонентами современной конструкционной керамики являются оксиды алюминия, циркония, кремния, бериллия, титана, магния, нитриды кремния, бора, алюминия, карбиды кремния и бора, их твердые растворы и разнообразные композиты.

Свойства керамических материалов

Свойства керамик определяются ее составом, структурой и пористостью. К основным свойствам керамических материалов относятся:

- плотность $1800 - 3900\text{ кг/м}^3$ и более;
- водопоглощение – для пористой керамики $6 - 20\%$ по массе ($12 - 40\%$ по объему), а для плотной – $1 - 5\%$ по массе ($2 - 10\%$ по объему);
- теплопроводность в зависимости от пористости и химического состава $0,8 - 1,16\text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. Сравнительно высокая теплопроводность у керамики на основе Al_2O_3 и, особенно, на основе BeO ;
- $\sigma_{\text{раст}} = 30 - 300\text{ МПа}$, $\sigma_{\text{сж}} = 3000\text{ МПа}$ и более;
- твердость, близкая к твердости алмаза;
- высокая хрупкость;
- высокое электрическое сопротивление, отличные диэлектрические свойства;
- водо-, химическая, коррозионная и жаростойкость.

Состав керамики образован многокомпонентной системой, включающей:

- кристаллическую фазу (более 50%) – химические соединения и (или) твердые растворы. Кристаллическая фаза является основой керамики и определяет значения механической прочности, термостойкости и других основных свойств;
- стекловидную (или аморфную) фазу ($1 - 40\%$) – прослойки стекла, химический состав которого отличается от химического состава кристаллической фазы. Стекловидная фаза ухудшает механическую прочность и тепловые показатели, однако стеклообразующие компоненты (глинистые вещества) облегчают технологию изготовления изделий;
- газовую фазу – газы, находящиеся в порах. По структуре порового пространства различают керамику с открытыми, т.е. сообщающимися с внешней средой, и закрытыми порами. Наличие даже закрытых пор ведет к снижению механической и электрической прочности, росту электрических потерь.

Классификация керамик по назначению: строительная, хозяйственно-бытовая, техническая; биокерамика

Керамику принято подразделять, независимо от ее химического и фазового состава, по характеру структуры на два больших класса: грубую и тонкую, а по областям применения – на строительную, хозяйственно-бытовую, техническую, огнеупоры. При этом строительная керамика и огнеупоры относятся преимущественно к классу грубых изделий, хозяйственно-бытовая и техническая – к классу тонких изделий.

Строительная керамика включает производство как грубозернистых (кирпич, черепица, канализационные и дренажные трубы), так тонкозернистых (глазурованные плитки, плитки для полов, санитарные изделия) изделий.

Изготовление строительной керамики – это многотоннажное производство, в котором используют исключительно природное сырье: глины, кварцевый песок и др., а в последнее время также шлаки, золы и другие отходы производства.

Хозяйственно-бытовая керамика включает разнообразные фарфоровые, фаянсовые, майоликовые, гончарные, тонкокерамические и другие изделия. Для производства большинства из них характерно применение природных материалов: глины, каолина, кварца, полевого шпата, пегматита, некоторых искусственных плавней. Для их производства используют достаточно сложные многооперационные технологические схемы, включая двукратный, а в некоторых случаях и трехкратный обжиг, обусловленный необходимостью закрепления глазури и декоров.

К технической керамике относятся электро- и радиотехническая керамика, керметы, абразивные керамические материалы, пенокерамика и др.

Самое молодое направление в керамической технологии – техническая керамика с уникальными свойствами. Например, прозрачная техническая керамика применяется для высокотемпературных оптических линз, лазерных устройств, электрооптических поляризаторов. Она развивается очень быстро, а широко ее применять стали 30 – 40 лет назад. Во-первых, это высокотемпературная керамика, которая применяется в лазерной технике, где температуры достигают 2500 – 3000°C.

Этот класс керамики изготавливается из чистых оксидов, неокислородных соединений (нитрид бора, карбиды кремния и титана). Исходными компонентами для производства технической керамики являются чистые оксиды, которые подвергают, как правило, прокаливанию с целью стабилизации фазового состава, улетучивания влаги и легкоплавких примесей. Существует керамика с температурой плавления около 4000°C, твердостью по шкале Мооса более 9. Она применяется в ракетной и космической промышленности (лопатки и сопла реактивных двигателей, элементы корпуса космических кораблей и др.).

По электрическим свойствам керамику подразделяют на собственно электротехническую, применяемую при частотах до 20 тыс. Гц, и радиотехническую, используемую преимущественно при высоких (более 20 тыс. Гц) частотах.

Электротехническая керамика по области применения делится на изоляторную (установочную), конденсаторную (сегнетоэлектрики) и пьезокерамику.

Изоляторная керамика должна иметь низкие потери, хорошие электроизоляционные свойства и прочность. Ведущую роль играет электрофарфор, в котором основные виды кристаллов представляют муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и SiO_2 . Изоляторная керамика применяется для изготовления изоляторов, колодок, плат, каркасов катушек и др.

Конденсаторная керамика должна иметь большую диэлектрическую проницаемость, малые потери и температурный коэффициент. Основу конденсаторной низкочастотной сегнетокерамики составляют твердые растворы титанатов бария (BaTiO_3 с добавками $\text{Zr}-\text{CM1}$), кальция (CaTiO_3) и стронция ($\text{SrTiO}_3-\text{T-7500}$), а также станнат стронция ($\text{SrSnO}_3 - \text{BK-1}$) для варикондов. Высокочастотная конденсаторная керамика изготавливается на основе рутила TiO_2 (тиконд Т-80), титанатов кальция ($\text{CaTiO}_3 - \text{тиконд Т-150}$), циркония ($\text{ZrTiO}_3 - \text{термоконд Т-20}$) и станнатов (станнатная керамика) кальция CaSnO_3 и магния, MgSnO_3 и др. Использование конденсаторной

керамики увеличивает надежность работы и теплостойкость конденсаторов и уменьшает их размеры.

Пьезокерамика – керамические материалы с пьезоэлектрическими свойствами. Структура пьезокерамики – твердые растворы на основе титанита бария (ТБС и ТБКС), ниобата бария (НБС) и ниобата и титаната свинца (НТС). Для НТС продольный пьезомодуль d_{33} до $7 \cdot 10^{-10}$ К/Н, $\epsilon=400-1700$, максимальная температура эксплуатации 250°C . Пьезокерамику применяют для устройств генерации и приема ультразвука; датчиков давления, ускорения, вибрации, в системах зажигания двигателей, в трансформаторах и др.

В качестве *радиотехнической* высокочастотной керамики используется радиофарфор (муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), корундомуллитовая керамика КМ-1 (муллит и корунд Al_2O_3), ультрафарфор ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и Al_2O_3), оксид алюминия Al_2O_3 , стеатит $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, целезиан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, поликор и микропит. Миниатюризация электронной, вычислительной и СВЧ аппаратуры потребовала создания материалов с тангенсом угла диэлектрических потерь $0,0001-0,0002$, в частности нитридов бора и кремния и композиций на их основе. Причем имеется много возможностей варьирования их свойств путем изменения химического состава и структуры, а также технологии получения изделий.

Абразивные керамические материалы (абразивы) – вещества повышенной твердости, применяемые в массивном или измельченном состоянии для механической обработки (шлифования, резания, истирания, заточки, полирования и т.д.) других материалов.

Естественные абразивные материалы – кремнь, наждак, пемза, корунд, гранат, алмаз и др.; искусственные абразивные материалы – электрокорунд, карбид кремния, боразон, эльбор, синтетический алмаз и др. По убыванию абразивной способности эти материалы располагаются так: синтетический алмаз, кубический нитрид бора, карбид бора, карбид кремния, карбид титана и электрокорунд. В настоящее время разрабатываются новые абразивные материалы на основе боридов и карбидов переходных металлов, а также типа

белбора. Основные характеристики абразивных материалов: твердость, прочность и износ, размер и форма абразивного зерна, абразивная способность, зернистость. Измельченный и классифицированный абразивный материал называют шлифовальным.

Абразивные керамические материалы используются как в несвязанном виде (порошки, пасты, суспензии), так и в связанном (бруски, шлифовальные шкурки, круги, головки и др.).

Биокерамика или биосовместимая нанокерамика, (англ. *biocompatible nanoceramics* или англ. *nanostructured bioceramics*) — наноструктурированный керамический материал, используемый в медицине для восстановления (замещения) поврежденных твердых тканей.

В медицинской практике (в ортопедии и травматологии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии) наиболее часто используют керамику на основе: р-трикальциевого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$; оксида алюминия Al_2O_3 ; оксида циркония ZrO_2 .

Керамика, по большей части, биологически инертна и не вызывает побочных клинических проявлений (например, воспаления или отторжения имплантата), поэтому её часто используют в качестве покрытий имплантируемых материалов. Благодаря своей твердости она существенно улучшает износостойкость имплантатов, минимизирует их деградацию и образование иммуногенных микрочастиц и продуктов коррозии.

Гидроксиапатит и различные фосфаты кальция представляют некоторое исключение среди керамик с точки зрения биосовместимости. Эти материалы биологически активны, за счет чего способствуют взаимодействию костной ткани с имплантатом и улучшают регенерацию кости.

Тема 2. Свойства керамических материалов: плотность, пористость, водопоглощение, механические, упругие и деформационные свойства; теплофизические и термические характеристики; химические, электрофизические, магнитные и оптические свойства

Развитие науки и техники, новых отраслей промышленности, таких как авиационная, космическая, ядерная энергетика, предъявляют все более жесткие требования к применяемым материалам.

В настоящее время востребованы принципиально новые высокопрочные, коррозионностойкие материалы с широким диапазоном технических характеристик, способные работать при высоких температурах, в агрессивных средах, в экстремальных условиях сверхвысоких давлений, сильных электрических полей, повышенной радиации и других нагрузок.

Такие материалы с уникальными свойствами получены на основе технической керамики.

Благодаря высоким показателям прочности, твердости, износостойкости изделия из технической керамики находят широкое применение в авиационной, космической, машиностроительной и других отраслях промышленности. Это лопасти турбин, сопла реактивных двигателей, антенные обтекатели ракет и обшивки космических кораблей и другие изделия. Химическая устойчивость технической керамики делает ее независимой для производства реакторов, катализаторов, коррозионностойких деталей.

Прозрачная техническая керамика применяется для высокотемпературных оптических линз, лазерных устройств, электрооптических поляризаторов.

Керамика, как никакой другой материал, обладает широким диапазоном электрофизических характеристик, поэтому на основе технических керамических материалов изготавливаются конденсаторы, резисторы, подложки для интегральных схем, химические и физические датчики, пьезоэлементы, магнитные устройства и другие компоненты электронной техники.

В ядерной энергетике техническая керамика находит применение в качестве радиационной защиты, теплоотводящих элементов и даже ядерного топлива.

Высокотемпературная керамика применяется в лазерной технике, где температуры достигают 2500 – 3000°C.

Применение различных видов керамики предопределяется совокупностью их свойств – механических, теплофизических, электрофизических, химических и других.

В свою очередь, свойства зависят от химического и минерального состава сырья, а также (иногда в решающей степени) от структуры керамики, определяемой технологией, то есть характером подготовки компонентов и масс, методами формования, параметрами термической обработки. Таким образом, имеется четкая взаимосвязь в цепочке сырье – технология – структура – свойства – применение.

Особенно сложен комплекс свойств, который предъявляется к некоторым разновидностям технической керамики, предназначенной для службы в современной электронике.

Важнейшие свойства, которыми в той или иной мере должны обладать различные виды керамики, можно подразделить на следующие группы: плотность, пористость и проницаемость, прочность механическая, термомеханические, теплофизические, термические, химические, электрофизические и магнитные свойства, точность формы и размеров.

Керамические материалы, особенно технического назначения, должны обладать расширенным диапазоном свойств, включая такие специфические характеристики, как вакуумплотность, радиационная устойчивость, магнитная восприимчивость и др.

Плотность, пористость, водопоглощение

Плотность материала (истинная, кажущаяся, относительная).

Истинная плотность ($\rho_{\text{и}}$) является физической константой для индивидуального вещества и зависит от его строения. Для керамики эта величина зависит от плотности упаковки атомов в кристаллах и химического состава стекловидной фазы. Истинная плотность и определяется как отношение массы материала к его объему без учета пор и пустот и выражается в кг/м³, г/см³. Однако большинство материалов имеют поры, поэтому у них кажущаяся плотность всегда ниже истинной плотности.

Кажущаяся плотность ($\rho_{\text{к}}$) – это отношение массы образца ко всему занятому им объему, включая поры и пустоты (в кг/м³, г/см³). Кажущаяся плотность не является величиной постоянной – она изменяется в зависимости от пористости материала. Например,

теплоизоляционные керамические материалы можно получить с различной плотностью (от 180 до 2000 кг/м³). Лишь у плотных материалов (стали, стекла, битума и некоторых других) истинная и средняя плотности равны, т. к. объем внутренних пор у них весьма мал.

Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) – степень заполнения объема материала твердым веществом, определяют как отношение кажущейся плотности к истинной (выражают в долях единицы или в процентах). Она представляет объемную долю твердого вещества в материале. Когда $\rho_{\text{отн}} = 95\%$, это свидетельствует о том, что веществ содержится 95%, а пор – 5%.

Для сыпучих материалов важной характеристикой является насыпная плотность, т. к. в нее включается не только пористость самого материала, но и пустоты между зернами или кусками материала. От пористости материала зависит ряд других физических характеристик, и в первую очередь водопоглощение, которое в основном определяется открытой пористостью.

Пористость. Поры являются важной и неизбежной составляющей структуры большинства керамических изделий. Они оказывают непропорционально большое отрицательное влияние на основные свойства плотной керамики – механические, в том числе при высоких температурах, теплофизические, электрофизические, деформационные, резко снижают шлакоустойчивость, повышают окисляемость, увеличивают испарение и т. д.

И наоборот, поры сообщают теплоизоляционным и проницаемым изделиям те специфические свойства, которые необходимы для их эффективного практического использования.

Поэтому газовой фазе керамики уделяется особое внимание, с учетом того, что пористость и ее изменение в ходе термической обработки являются важнейшим показателем прохождения и конечных результатов такого процесса, как спекание.

Пористость в керамике может изменяться в очень широких пределах и составляет максимально в вакуумплотных изделиях сотые доли процента, в тонкозернистых спекшихся, например фарфоре, до 4 – 8%, в грубозернистых, например огнеупорах, до 25 – 30%, в фильтрах – до 35 – 40%, в теплоизоляционных и теплозащитных — до 85 – 95%.

Для поведения керамики при эксплуатации значение имеет не только общая (истинная) пористость, но и форма пор, их связь между собой и с окружающей средой, поскольку в различных процессах при использовании керамики участвуют очень часто все поры. Поэтому оценка общей пористости является важной, но недостаточной характеристикой строения керамики. В имеющейся специальной литературе применительно к конкретным процессам предложены различные классификации пор и методы их определения. Рассмотрим важнейшие из них.

Пористость подразделяют на общую, открытую и закрытую.

Общая (истинная) пористость ($\Pi_{\text{и}}$) – это суммарный объем всех пор, выраженный в процентах к общему объему материала или в долях единицы ($\Pi_{\text{и}} = 1 - \rho_{\text{отн}}$), где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность материала, равная отношению средней кажущейся плотности к его истинной плотности: ($\rho_{\text{ср}} / \rho_{\text{и}}$); среднюю плотность определяют гидростатическим взвешиванием, истинную – пикнометрическим методом.

Открытая пористость ($\Pi_{\text{о}}$) – это объем пор, заполняемых жидкостью, выраженный в процентах к общему объему материала; ее определяют после пропитки жидкостью гидростатическим взвешиванием.

Закрытая пористость ($\Pi_{\text{з}}$) недоступна для пропитки, ее определяют как разность между истинной и открытой пористостью ($\Pi_{\text{з}} = \Pi_{\text{и}} - \Pi_{\text{о}}$).

Важной характеристикой строения керамики является размер пор и распределение пор по размерам. Имеется много различных экспериментальных и расчетных методик для оценки этих величин. Данные

методы могут быть прямыми и косвенными. Наиболее полную и объективную характеристику поровой структуры дают интегральные и дифференциальные кривые распределения пор по их размерам. Интегральные показывают суммарный объем пор от максимального (или минимального) до данного, а дифференциальные – объемную долю пор определенного размера. Наиболее универсальным для этого является метод ртутной порометрии, основанный на

вдавливании ртути в поры образца под давлением. Естественно, что закрытые поры в керамике этим методом не определяются. Аналогичные результаты дает предложенный сравнительно недавно метод контактной эталонной порометрии, не связанный с использованием высоких давлений и токсичной ртути, основанный на явлении капиллярного равновесия находящихся между собой в контакте пористых тел.

Всеми указанными методами установлено, что размеры пор в керамике могут изменяться в очень широких пределах – от десятков нанометров до долей миллиметров, а в ячеистой пористой керамике – до нескольких миллиметров. По небесспорной классификации, предложенной К. К. Стреловым, поры размером $>10^{-1}$ см именуют некапиллярными, размером 10^{-1} – 10^{-5} см – капиллярами I рода, размером 10^{-4} – 10^{-6} см – капиллярами II рода, а менее этой величины – тонкими капиллярами.

Размеры пор и их расположение зависят от вида керамики.

В ультраплотной, например, прозрачной керамике поры практически отсутствуют: в плотной керамике, где нет открытых пор, мелкие изолированные газовые включения располагаются непосредственно внутри кристаллов либо в стеклофазе. В керамике зернистого строения мелкие поры располагаются внутри зерен наполнителя и в связующих участках, а относительно крупные – в промежутках между зёрнами наполнителя и связкой. В высокопористой керамике с ячеистой структурой мелкие поры располагаются в перемычках, а крупные сферические пустоты между перемычками.

В зависимости от взаимного расположения пор и твердых составляющих структура керамики может быть с непрерывной твердой фазой, с непрерывной газовой фазой либо иметь промежуточный характер.

При оценке таких явлений в керамике, как адсорбция, испарение, окисление и другие, значение имеет удельная поверхность пор, отнесенная к единице массы или объема материала. Ее обычно оценивают адсорбционными методами, в частности низкотемпературной адсорбцией азота (так называемый метод БЭТ).

К структурным характеристикам керамических изделий, содержащих открытые поры, относится также проницаемость для газов и жидкостей, оцениваемая коэффициентом, показывающим, какое количество флюида протекает в единицу времени через единицу площади и единицу толщины тела при определенной разности давления с двух сторон испытуемого образца.

Водопоглощение – способность материала впитывать воду и удерживать ее. Величина водопоглощения определяется разностью массы образца в насыщенном водой и в абсолютно сухом состоянии.

Различают объемное водопоглощение, когда разность относят к объему образца, и массовое водопоглощение – при отнесении разности к массе сухого образца.

Массовое водопоглощение (%) – отношение массы поглощенной материалом воды m_v к массе материала в абсолютно сухом состоянии m :

$$B = (m_1 - m) \cdot 100 / m,$$

где m и m_1 – масса сухого образца и насыщенного водой соответственно, кг.

Объемное водопоглощение (%) – отношение объема поглощенной материалом воды m_v / ρ_v к его объему в водонасыщенном состоянии V_2 :

$$B_o = (m_v / \rho_v V_2) 100.$$

Водопоглощение (массовое) для некоторых материалов:

- гранит 0,5 – 0,8%;
- керамический кирпич 8 – 20%;
- фарфор 0,05 – 0,2%;
- фаянс и майолика 12 – 18%;
- плитка для полов – не более 4,5%;
- пористые теплоизоляционные материалы, например торфоплиты, $>100\%$.

Определив истинную и кажущуюся плотности, а также водопоглощение керамики, можно рассчитать все виды ее пористости (истинную, открытую и закрытую).

Истинная пористость находится из выражения:

$$\Pi_{\text{н}} = (1 - \rho_{\text{отн}}) 100\%$$

Открытая пористость $\Pi_{\text{о}}$ (%) определяется по формуле:

$$\Pi_{\text{о}} = (m_1 - m) \cdot 100 / (m_1 - m_2),$$

где m , m_1 и m_2 – масса сухого, насыщенного жидкостью образца при взвешивании на воздухе и погруженного в жидкость соответственно, кг, или

$$\Pi_{\text{о}} = V \cdot \rho_{\text{каж}},$$

где V – водопоглощение, %. Для расчета величина $\rho_{\text{каж}}$ должна быть в граммах на сантиметр кубический.

Закрытую пористость определяют как разность между истинной и открытой пористостью:

$$\Pi_{\text{з}} = \Pi_{\text{н}} - \Pi_{\text{о}}$$

Пористость открытая различных материалов следующая:

- стекло, металл – 0%;
- фарфор – 0,5 – 1%;
- кирпич керамический – 15 – 25%;
- огнеупоры – 2 – 20%;
- фаянс – 18 – 20%;
- вакуумплотная корундовая керамика – 0 – 0,1%;
- теплоизоляционные материалы – 50 – 85%.

На величине пористости основывается и весьма важное подразделение всех керамических материалов на спекшиеся и пористые. Формальным признаком спекшейся строительной керамики принято считать кажущуюся пористость менее 2%, огнеупорной – 3%. Однако фактически для спекшейся керамики, к которой прежде всего относятся вакуумная керамика и фарфор, признаком полного спекания является кажущаяся пористость менее 0,1 – 0,2%. Недостаточная полнота удаления воды с поверхности образца после его насыщения водой обуславливает невысокую точность определения этой малой величины кажущейся пористости.

Механические, упругие и деформационные свойства

Небольшая упругая деформация при обычной температуре приводит к хрупкому разрушению керамических материалов с возникновением незначительной по величине неупругой деформации. Этим керамика резко отличается от металлов, для которых характерна значительная величина пластической деформации.

Снижение прочности керамических материалов обуславливается наличием в них значительного количества дефектов кристаллической решетки (примеси, дислокации, границы зерен, пустоты, включения других фаз и т. д.). Кроме того, на поверхности керамических материалов образуется некоторое количество микротрещин (так называемых трещин Гриффитса), которые являются концентраторами напряжений и при наложении нагрузки растут и ведут к полному разрушению материала. Трещины Гриффитса возникают в процессе образования керамического материала. В тех случаях, когда в значительной мере удастся избежать образования дефектов решетки и поверхностных трещин, прочность керамики приближается к теоретической. Окружающая газовая среда, загрязнение поверхности тела и другие факторы вызывают быстрое возникновение поверхностных микротрещин и падение прочности.

Прочностные свойства керамики оцениваются величинами временной (т. е. кратковременной) прочности при сжатии, изгибе, скручивании и растяжении.

Прочность керамики важнейший показатель ее качества, так как характеризует монолитность, однородность и степень уплотнения в процессе формования и обжига изделия. Величина прочности керамики предопределяется совокупностью всего процесса ее производства, начиная от природных свойств сырья и способов его подготовки и кончая уплотнением сырца при его оформлении и условиями его обжига.

Прочность керамики при динамических воздействиях нагрузок характеризуется ударной вязкостью. Удельной ударной вязкостью называется кинетическая энергия разрушения, отнесенная к единице площади поперечного сечения образца.

Для оценки механических свойств керамики, работающей при высоких температурах, используются такие характеристики как: кратковременная прочность при температурах

предполагаемой службы керамики; температура деформации определенной степени под постоянной нагрузкой; пластическая деформация – ползучесть; длительная прочность в области температур службы (при пластической деформации).

Теплофизические и термические характеристики

Теплопроводность керамических материалов характеризует то количество тепла, которое проходит через материал при определенном градиенте температур. В керамических материалах тепло в основном переносится за счет упругих колебаний атомов в узлах кристаллической решетки. Другой вид механизма теплопередачи – движение электронов – для керамики не характерен.

На величину теплопроводности при низких (ниже температуры Дебая) температурах большое влияние оказывают особенности строения кристаллической решетки. Уменьшение теплопроводности при этих температурах наблюдается для кристаллов с более сложной решеткой (например, муллита по сравнению с корундом и шпинелью), с высокой анизотропностью (например, кварца), а также при образовании твердых растворов с сильно разупорядоченной решеткой (например, керамики из стабилизированного оксида циркония), особенно в присутствии примесей. По той же причине низкой теплопроводностью характеризуются стекла, имеющие некристаллическое строение.

Теплопроводность керамических материалов характеризуется коэффициентом теплопроводности λ , выражаемым в технических единицах (Ватт/метр·Кельвин). Так как теплопроводность находится в прямой зависимости от температуры, то приводимые коэффициенты обычно даются как средние в определенном температурном интервале ($\lambda_{100-1000^\circ}$). В соответствии с указанными теоретическими основами теплопроводность керамики кристаллического строения сильно уменьшается при повышении температуры (в области ниже температуры Дебая). При дальнейшем повышении температур скорость снижения теплопроводности резко уменьшается и зависимость теплопроводности от температуры носит линейный характер. Наконец, при температуре 1500°C теплопроводность кристаллической керамики может несколько возрасть за счет приобретения ею прозрачности и передачи тепла излучением. При большой величине пор (в несколько миллиметров) теплопроводность может возрасть за счет передачи тепла конвекцией.

Чаще всего керамические материалы являются многофазовыми и содержат то или иное количество пор, т. е. газовую фазу. Величина теплопроводности таких материалов зависит от соотношения и распределения фаз. Так, теплопроводность керамики со сравнительно небольшим количеством изолированных пор (20 – 30%) близка к теплопроводности соответствующей доли плотного тела: $\lambda_{\text{пор}} = \lambda_{\text{плот}} \cdot \rho_{\text{отн}}$, где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность (в долях единицы). Однако при большой величине пористости, особенно когда структура пронизана многочисленными разрывами и микротрещинами, т. е. при нарушении сплошности тела, решающая роль в теплопроводности принадлежит не матрице.

Теплоемкость является физической константой материала, которой нельзя управлять с помощью технологических параметров производства. Показатели теплоемкости керамики необходимы при теплотехнических расчетах сушильных и печных агрегатов.

Испаряемость. При достаточно высоких температурах (обычно выше 1600 – 1800°C) керамические материалы в зависимости от их природы начинают испаряться, терять свою массу. В связи с тем, что в современной технике такие температуры являются обычными для службы конструкционных и футеровочных материалов, величина испаряемости данного вида керамики становится важной ее рабочей характеристикой.

Огнеупорность. Огнеупорностью называют способность материала противостоять, не расплавляясь, воздействию высоких температур. Огнеупорность образца при достаточной тонкости измельчения входящих в его состав различных материалов зависит главным образом от их химического состава. Поэтому огнеупорность прежде всего служит для сравнительной оценки чистоты сырья, используемого для производства данных изделий, и не может быть применена для установления верхнего температурного предела их службы.

Постоянство объема при высоких температурах. Это свойство керамики характерно только для огнеупорных материалов, призванных длительно работать при высоких температурах.

Термическая стойкость – способность керамических материалов противостоять, не разрушаясь, колебаниям температуры при нагревании или охлаждении. Этим свойством в той или иной степени должны обладать все керамические материалы, и в первую очередь те, которые призваны служить при резко сменяющихся температурах. В основе явлений, вызывающих термическое разрушение, лежат процессы, связанные с возникновением в материале упругих и остаточных пластических деформаций.

Химические свойства (стойкость керамики)

Под химической стойкостью следует понимать способность керамического материала противостоять растворяющему или разрушающему действию жидкого, твердого или газообразного агрессивного вещества. Для ряда случаев процесс химического разрушения керамических изделий можно охарактеризовать как растворение твердого тела в жидкости. Кинетика такого растворения подчиняется закону Фика. Чем выше плотность изделия, тем меньше поверхность соприкосновения с разрушающим агентом, следовательно, и больше химическая стойкость.

Электрофизические свойства

Для большинства видов технической керамики, а также для ряда видов огнеупорной керамики электрофизические свойства определяют возможность ее использования в тех или иных областях. К таким важнейшим электрофизическим свойствам относятся: электросопротивление $\rho = 1/\kappa$ Ом·см (электропроводность κ Ом⁻¹·см⁻¹); диэлектрическая проницаемость ϵ и температурный коэффициент этой проницаемости (ТК ϵ); диэлектрические потери (tg δ); электрическая прочность $E_{пр}$, кВ/мм. Помимо этого, сегнето- и пьезокерамика, ферромагнитная и конденсаторная керамика дополнительно характеризуются рядом специфических электрофизических свойств.

По электропроводности все материалы обычно делят на три класса:

- 1) диэлектрики с сопротивлением при 20°C более 10⁹ Ом·см;
- 2) полупроводники с сопротивлением в пределах 10⁹–10⁻² Ом·см;
- 3) проводники (как правило, металлы) с сопротивлением менее 10⁻² Ом·см.

Электропроводность. Керамические диэлектрики характеризуются в основном ионным строением кристаллической решетки. При наложении электрического напряжения на диэлектрик в последнем появляется ток проводимости. Проводимость обусловлена направленным движением носителей зарядов под воздействием внешнего поля. Носителями тока в керамике могут быть электроны, ионы, дырки или те и другие (смешанная проводимость). Подвижность ионов при повышении температуры увеличивается. Концентрация ионов, способных к передвижению, зависит от таких дефектов кристаллической решетки, как нахождение их в междоузлии и вакансии.

Проводимость поликристаллической керамики складывается из проводимости различных фаз, входящих в эту керамику. Проводимость кристаллов диэлектрика высокой чистоты невелика; проводимость границ зерен мало отличается от проводимости кристалла, следовательно, размеры кристаллов диэлектрика в этом случае мало влияют на электропроводность; электропроводность стекловидной фазы сильно увеличивается при повышении температуры, поэтому скопление этой фазы по границам зерен влияет на величину проводимости. Пира как таковая имеет низкую электропроводность. Поэтому керамика с изолированными порами меняет электропроводность в соответствии с объемом пор. Однако при ином характере распределения пор решающую роль играет электропроводность так называемой «сплошной матрицы». Аналогичное влияние на проводимость оказывает и характер распределения примесей. Часто электропроводность обусловлена движением различных видов носителей зарядов. В этом случае полная величина проводимости будет складываться из проводимости за счет различных носителей тока.

Исходя из различных видов носителей зарядов в керамике можно выделить следующие механизмы электропроводности:

- катионная проводимость. Подвижными являются положительно заряженные катионы. Они выделяются у катода, нейтрализуясь, образуют атомы вещества. К материалам с катионной проводимостью относятся стеатитовая, муллитовая керамика;
- анионная проводимость. Подвижными являются отрицательные ионы. Керамика на основе ZrO_2 с различными стабилизирующими оксидами имеет этот тип проводимости;
- анионно-катионная проводимость. Подвижными являются и положительные, и отрицательные ионы. Они выделяются у катода и анода и нейтрализуются;
- электронная проводимость. Носителями заряда являются электроны; такая проводимость характерна для полупроводников.

Перечисленные виды электропроводности часто накладываются один на другой.

Диэлектрическая проницаемость является мерой поляризации материала. Диэлектрик, введенный в электрическое поле, взаимодействует с этим полем. Это взаимодействие обуславливается теми носителями зарядов, которые находятся в диэлектрике и могут перемещаться. Энергия, затрачиваемая на данные процессы, несколько нейтрализует приложенное электрическое поле.

В различных видах керамики преобладает тот или иной механизм поляризации. Кристаллическая керамика из оксидов с ионной связью, содержащая и не содержащая стеклофазу, а также стекла с незначительным содержанием щелочных оксидов, обладают преимущественно ионной поляризацией. Керамические диэлектрики с перовскитовой структурой характеризуются преимущественно электронной поляризацией.

Диэлектрическая проницаемость служит мерой поляризации вещества, ее принято выражать по отношению к вакууму или воздуху. Поэтому единица диэлектрической проницаемости керамического материала есть отношение емкости конденсатора на его основе к емкости конденсатора с вакуумным или воздушным зазором. Величина диэлектрической проницаемости керамических диэлектриков зависит от структуры и химического состава.

Электрической прочностью керамики называют ее способность противостоять пробивному действию приложенного электрического поля, и выражается пробивным напряжением в киловольтах, деленным на толщину диэлектрика в сантиметрах или миллиметрах. Электрический пробой керамических изоляционных материалов под действием приложенного поля может происходить различными путями. Различают пробой твердых диэлектриков четырех видов:

- 1) электрический однородных диэлектриков;
- 2) электрический неоднородных диэлектриков;
- 3) тепловой;
- 4) химический.

Электрический пробой по своей природе является чисто электронным процессом, когда из немногих начальных электронов создается электронная лавина. Чистый электронный пробой характерен для монокристаллов, т. е. однородных диэлектриков, а электрокерамика, всегда содержащая газовые включения, разрушается в электрическом поле вследствие других форм пробоя. Электрический пробой керамических диэлектриков характеризуется быстрым развитием, он протекает за время менее $10^{-7} - 10^{-8}$ с.

Электрическая прочность керамики зависит в значительной степени от однородности структуры. Поэтому керамический материал имеет более низкие пробивные напряжения, чем стекла. Тепловой пробой возникает тогда, когда количество тепла, выделяющегося в диэлектрике за счет проводимости χ или потерь $\text{tg}\delta$, превышает количество тепла, которое может рассеиваться в нем при данных условиях. В местах перегрева проводимость значительно увеличивается, и ток может достигать величины, достаточной для пробоя диэлектрика.

Химический пробой керамики имеет место при повышенной температуре и высокой влажности воздуха. Химический пробой требует для своего развития длительного времени, поскольку он связан с явлением электровосстановления, переходом ионов в атомы или ионы пониженной валентности. Химической пробой тесно связан с электропроводностью; наличие щелочных оксидов способствует возникновению химического пробоя.

Магнитные свойства

В электро- и радиотехнике важную роль играют магнитные материалы – металлические и керамические, с помощью которых удастся превратить электрическую энергию в механическую работу и наоборот. Основным препятствием для применения металлических магнитов, особенно при высоких частотах, являются вихревые токи, вызывающие в них большие потери электромагнитной энергии. Ограничить мощность вихревых токов удалось в магнитодиэлектриках, ферритах, обладающих высоким электрическим сопротивлением и очень низкой добротностью – более 1000 единиц. Однако ферриты имеют низкую намагниченность насыщения, что ограничивает их применение в мощном оборудовании электроэнергетики – генераторах, трансформаторах, к тому же некоторые из них более дороги, чем металлические магниты. Магнитные свойства у ферритов вызваны образованием магнитных моментов в атомах, ионах, молекулах, например, у переходных элементов, редкоземельных элементов и актиноидов, имеющих частично заполненные внутренние электронные оболочки, или в атомах и молекулах металлов, содержащих нечетное число электронов. Таким образом магнитные материалы, в которых наблюдается взаимно параллельное расположение спинов, называют ферромагнетиками; при антипараллельном расположении – антиферромагнетиками. При антипараллельном расположении спинов, если их суммарный магнитный момент не равен нулю, вещества относят к ферримагнетикам. Под влиянием внешнего магнитного поля ферромагнетики начинают намагничиваться, что выражается в увеличении размеров тех доменов, магнитные моменты которых составляют наименьший угол с направлением магнитного поля (смещение границ доменов) и в повороте векторов магнитных моментов в направлении поля (процесс ориентации).

Керамические магнитные материалы – ферриты – относят к ферромагнетикам. Их свойства зависят от структуры. Одной из особенностей ферритов, как и ферромагнетиков, является нелинейная зависимость их намагниченности I , а, следовательно, и индукции B от напряженности магнитного поля H . Намагниченность ферромагнетика при увеличении температуры уменьшается. При достижении некоторой температуры ферромагнитные свойства резко ухудшаются, и при критической температуре, называемой температурой или точкой Кюри (T_C), ферромагнетик превращается в парамагнетик.

Тема 3. Методы синтеза керамического порошка: метод соосаждения; распылительная сушка; криохимический метод; метод гетерофазного синтеза; лазерная абляция; плазмохимическое осаждение порошков

Керамические материалы обладают уникальным сочетанием механических, тепловых, электрических и других свойств. Однако их реализация требует понимания и контроля каждого этапа производства керамического изделия, учитывая "топографическую память" керамики. Проводимые в последнее время исследования свидетельствуют о том, что, регулируя размер зерна керамического порошка можно добиться значительного улучшения свойств керамики. Поликристаллическая керамика состоит из мелких случайно ориентированных кристаллов размером от сотен нанометров до нескольких десятков микрометров. Оптимальными для получения мелкозернистой высокоплотной керамики считаются гомогенные ультрадисперсные порошки, имеющие однородное распределение частиц по размерам. Одной из важнейших задач при синтезе оксидных керамических материалов является достижение высокой степени однородности химического состава исходной реакционной смеси. Необходимое условие достижения такой однородности – применение того или иного метода гомогенизации исходных индивидуальных соединений. Известно большое число физических методов гомогенизации (главным из которых в технологии керамических материалов является диспергирование и смешивание компонентов в мельницах различного типа). Изучению методов синтеза керамических порошков с характерным структурным размером зерна менее 100 нм в последнее время уделяется большое внимание. Использование порошков с размером зерен 30 – 40 нм (субзерно) дает возможность достичь высоких показателей прочности, твердости и проявления структурной сверхпластичности в хрупких материалах. Однако наиболее эффективными являются методы химической гомогенизации в виде солей или гидроксидов (соосаждение, криохимический

синтез и др.). Химическая гомогенизация растворимых соединений металлов переводением их в водный или неводный раствор является одним из самых универсальных методов получения однородных солевых прекурсоров, так как в данном случае достигается практически статистическое распределение катионов. Однако в дальнейшем, при извлечении твердого вещества из раствора возникают сложности, связанные с неполным или неодновременным осаждением отдельных компонентов, различными скоростями кристаллизации веществ и пр.

Качество оптической керамики в немалой степени зависит от фазового и гранулометрического состава исходных материалов. Поэтому значительное внимание уделяется методам синтеза керамических порошков.

Получение веществ **методом химического осаждения** в виде труднорастворимых осадков относится к основополагающим технологическим процессам химической технологии. Осаждение в отличие от кристаллизации относится к физико-химическим процессам. Методы химического осаждения стабильно применяются в керамической технологии. Для создания низкотемпературных технологий различных материалов **методом химического осаждения** необходимо обеспечить получение осадков с заранее заданными свойствами. Основными требованиями, предъявляемые к порошкам для получения различных керамических материалов, являются равномерность химического состава, высокая дисперсность, отсутствие агрегации частиц, низкие температуры завершения химических процессов, низкотемпературное структурирование с сохранением высокой активности порошков и возможности регулирования дисперсности материала, а также универсальность и технологичность используемых составов. Обратное химическое соосаждение, используемое в технологических процессах протекает при больших пересыщениях, вдали от равновесия, что приводит к образованию осадков с большим количеством дефектов. Для осаждения из растворов образованием первичных частиц и переход границы растворимости являются начальными и решающими стадиями процесса.

Большие возможности по получению рентгеноаморфных, хорошо фильтрующихся осадков с равномерным распределением компонентов предоставляет осаждение концентрированных растворов солей с температурой кипения > 100 °С. Создавая высокую степень пересыщения, они обеспечивают при использовании охлажденного осадителя повышенную гомогенность компонентов и высокую дисперсность первичных частиц. Использование таких условий осаждения позволяет в широких пределах регулировать размеры получаемых частиц порошка оксидов. Если применять дезагрегирование осажденных соединений, которые состоят из агломератов размерами 20 – 30 мкм, состоящих из кристаллов размером менее 50 нм, перед прокаливанием, то порошки оксидов, или твердых растворов получаются высокодисперсными и малоагрегированными.

Одним из способов дальнейшего совершенствования метода осаждения является распыление горячих концентрированных растворов солей в раствор осадителя. Это обеспечивает резкое сокращение времени взаимодействия солей с осадителем, равномерность распределения компонентов в частицах осажденных соединений, размер которых составляет менее 0,5 мкм; значительно улучшаются технологические свойства порошков, особенно коэффициент фильтрации, который увеличивается на 3 – 4 порядка по сравнению с порошками, получаемых из разбавленных растворов. С использованием метода осаждения при распылении концентрированных растворов можно получать высокодисперсные неагрегированные порошки из любых огнеупорных оксидов и их соединений и соответственно керамические материалы с высокими показателями свойств. Ввиду очень малого размера частиц (менее 0,5 мкм), получаемых химическим осаждением, образование прочных внутримолекулярных связей происходит быстро, а образующиеся частицы порошка гидроксида являются малоагрегированными, кристаллоподобными и имеют шарообразную форму.

Жесткие требования предъявляются к исходному сырью, к прекурсорам. Особое значение имеют применение высокочистых исходных кристаллогидратных солей.

В качестве исходных компонентов необходимо использовать химические реактивы квалификации х. ч., где содержание основного компонента 99,98%.

Для удаления примесей из исходных солей прекурсоров достаточно использовать метод очистки перекристаллизация-растворения. После очистки рентгенофлуоресцентный анализ покажет содержание основного компонента, по методике НСАМ 439-РС, обеспечивающей получение результатов II категории точности количественного анализа по ОСТ РФ 41-08-205-99. Содержание основного компонента должно быть 99,999%. С целью определения гомогенности порошки исследуются методами РФА и РЭМ.

Метод распылительный сушки заключается в диспергировании исходного раствора в потоке и обезвоживании. В большинстве случаев использования метода распылительной сушки теплоносителем является нагретый воздух (скорость испарения растворителя и степень пересыщения раствора зависят от температуры теплоносителя и скорости его подачи). Малая скорость испарения крайне нежелательна из-за возможности дробной кристаллизации солевых компонентов из раствора. Вместе с тем дробную кристаллизацию можно практически устранить лишь при очень больших скоростях испарения растворителя. Высокая интенсивность испарения влаги достигается за счёт дисперсного распределения материала в рабочей камере, через которую движется нагретый воздух или топочные газы, при этом удельная поверхность испарения становится настолько большой, что процесс высушивания завершается очень быстро (примерно за 15 – 30 секунд).

Метод распылительной сушки был успешно применен для получения марганец-цинковых ферритов из сульфатных растворов при относительно невысоких температурах теплоносителя в зоне распыления (280 – 300 °С), при производстве керамических порошков: оксида алюминия, оксида магния т. д. Распылительная сушка позволяет получать гранулы оксида алюминия и циркония размером от 0,5 до 5 мкм, состоящие из наночастиц размером 100 нм и меньше. Нанораспылительная сушка используется для получения частиц размером от десятков нанометров до десятков микрометров из растворов или суспензий путем высушивания с выходом до 90%.

Вместе с тем получаемые порошки могут загрязняться материалами, из которых сделана камера для распыления; помимо этого, для того чтобы избежать образования карбонатов, приходится тщательно очищать большие объемы газа – носителя (кислорода) от примесей CO₂. Распылительную сушку используют для получения и порошков, и пленок.

Криохимический метод получения керамических порошков

При использовании криохимической технологии (технология синтеза веществ и материалов с применением низкотемпературного воздействия) в большинстве случаев удается значительно снизить негативное влияние процессов, связанных с неполным или неодновременным осаждением отдельных компонентов, различными скоростями кристаллизации веществ и пр., на получение однородного по составу конечного продукта.

Криохимический метод заключается в распылении исходных растворов солей оксидно-образующих компонентов в жидкий не смешивающийся с растворителем и не взаимодействующий с растворенными солями (как правило, жидкий азот) хладагент. Исходные растворы сульфатов, нитратов или других растворимых солей, содержащие требуемые по стехиометрии количества необходимых компонентов, подвергают диспергированию. Диспергирование обычно осуществляют с помощью форсунок или фильер. Полученный поток микрокапель направляют в жидкий хладагент, не смешивающийся с водой. Удаление льда из криогранул производят сублимацией при достаточно низких давлениях и температурах, позволяющих предотвратить процессы плавления замороженного продукта. Дальнейшее термическое разложение высушенной массы приводит к получению высокодисперсных и свободнотекущих порошков. Размер порошкообразных частиц продукта может контролируемо изменяться от 0,01 до 0,5 мкм в результате изменения состояния исходного раствора, режимов диспергирования и сушки.

Метод включает четыре стадии:

1. Приготовление смесей исходных растворов, содержащих необходимое количество всех составляющих элементов.
2. Собственно криохимический процесс (замораживание).
3. Сублимационная сушка в вакууме.

4. Термообработка порошковых продуктов.

Вторая стадия криохимического метода, с точки зрения получения однородности компонентов и высокой дисперсности частиц, является наиболее важной, поскольку идея метода – зафиксировать высокую гомогенность водного раствора солей. «Мгновенное» замораживание раствора путем распыления его в замораживающую жидкость позволяет получать собственно криохимический продукт, представляющий собой ледяные гранулы сферической формы с равномерно распределенными по их объему исходными солевыми компонентами. Физико-химические основы криохимического метода получения высокоомогенных порошкообразных материалов основаны на диаграмме вода-соль.

Криохимический подход позволяет решать большое число прикладных и исследовательских задач, в том числе:

1. Получение многокомпонентных и многофазных материалов с высокой степенью химической однородности.
2. Получение гранулированных материалов со строго контролируемым размером частиц.
3. Получение высокодисперсных твердых фаз с высокой реакционной способностью.
4. Получение материалов с высокой удельной поверхностью.
5. Предотвращение загрязнений, вызванных адсорбционными явлениями.

К числу недостатков метода можно отнести необходимость специального оборудования, трудоемкость технологического процесса, большую усадку при обжиге изделий из-за низкой плотности прессовок, возможность использования только сернокислых и азотнокислых солей, прокаливание которых для получения оксидов приводит к выделению вредных газообразных продуктов.

Метод гетерофазного синтеза заключается в получении кристаллоподобного малогидратированного малорастворимого соединения путем взаимодействия твердой растворимой соли основного компонента с раствором основания или кислоты. В процессе химического взаимодействия компонентов, составляющих систему твердая фаза-раствор, реакция протекает на поверхности твердой фазы. Гетерогенный процесс взаимодействия протекает либо через раствор, тогда образование одного нерастворимого соединения из другого определяется значениями произведения растворимости этих соединений либо основывается на диффузионном механизме превращения одного соединения в другое. Оба механизма должны проходить с малыми скоростями реакции.

Соединения, приготовленные гетерогенным методом, практически не содержат адсорбированной воды (вся вода координационно связана) и являются маловодными кристаллоподобными осадками промежуточных соединений. В результате химической гетерогенной реакции получают аморфные гидроксиды (карбонаты или оксалаты), которые подвергаются прокаливанию для получения оксидов, однако, они наследуют строение исходной соли, которая, как правило, является крупнокристаллической, поэтому после прокаливания порошок необходимо подвергать длительному помолу.

Абляция (лат. ablatio отнятие) – многозначный физический термин, обозначающий процесс уноса вещества с поверхности твёрдого тела под воздействием излучений и обтекающего потока горячего газа.

Лазерная абляция – метод удаления вещества с поверхности лазерным импульсом. При низкой мощности лазера вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов, т.е. над облучаемой поверхностью образуется слабая плазма, обычно в данном случае тёмная, не светящаяся (этот режим часто называется лазерной десорбцией). При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микро-взрыв с образованием кратера на поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися

твёрдыми и жидкими частицами (аэрозоля). Режим лазерной абляции иногда также называется лазерной искрой (по аналогии с традиционной электрической искрой в аналитической спектроскопии).

Плазмохимическое осаждение порошков – это химический метод получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов и оксидов, заключающийся в протекании реакции в низкотемпературной плазме вдали от равновесия при высокой скорости образования зародышей новой фазы и малой скорости их роста.

В плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000 – 8000 К) азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов; в качестве исходного сырья применяют элементы, их галогениды и др. соединения. Характеристики получаемых порошков зависят от используемого сырья, технологии синтеза и типа реактора. Частицы плазмохимических порошков имеют размеры от 10 до 100 – 200 нм и более. Плазмохимический синтез обеспечивает высокие скорости образования и конденсации соединения и отличается достаточно высокой производительностью. Главные недостатки плазмохимического синтеза – широкое распределение частиц по размерам и низкая селективность процесса, а также высокое содержание примесей в порошке. Порошки с малым содержанием примесей получают в безэлектродных высокочастотных и СВЧ-плазменных реакторах.

На первом этапе плазмохимического синтеза образуются активные частицы-реагенты, затем в результате закалки выделяются продукты взаимодействия. Выбор места и скорости закалки позволяет получить порошки с заданным составом, формой и размером частиц в пределах от 10 до 100 нм. Интенсивное охлаждение тормозит рост частиц и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Тема 4. Измельчение материалов: теории измельчения; кинетика помола; мокрый помол. Разделение керамического порошка на фракции и подбор фракционного состава керамического порошка

Гранулометрический (зерновой) состав порошков определяется содержанием в порошке различных фракций (крупных, средних и мелких). Фракцией принято называть диапазон размеров частиц между заданными минимальным и максимальным значениями. Различают монофракционные или монодисперсные порошки, содержащие частицы одного размера. По дисперсности используемых частиц различают два вида масс: тонко- и грубозернистые.

Гранулометрический (зерновой) состав описывают следующими характеристиками:

- распределением частиц по размерам,
- средним размером частиц,
- фракционным составом,
- значением удельной поверхности (отношением межфазной поверхности порошка к его объёму или массе).

Для определения гранулометрического состава пластичных сырьевых материалов используют различные методы, а именно: ситовой, седиментационный, колориметрический и методом определения удельной поверхности. Ситовый метод определения гранулометрического состава заключается в рассеивании частиц порошка сухим или мокрым способом с применением сит. Седиментационный анализ основан на законе Стокса. Частицы, имеющие разные размеры, следовательно, и массу, падают в среде заданной вязкости с разной скоростью. Сила, вызывающая оседание частицы, – сила тяжести определяется по формуле:

$$F = 3\pi r^3/4 (\rho_{\text{гл}} - \rho_{\text{ж}}) g,$$

где r – радиус оседающей частицы; $\rho_{\text{гл}}$ – плотность глинистой частицы; $\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости; g – ускорение свободного падения.

Сопротивление среды движению частицы оказывает сила трения между вязкой средой и частицей и определяется по формуле:

$$W_{\text{ст}} = 6\pi r \eta v,$$

где η – динамическая вязкость жидкости; v – скорость движения частицы.

Уравновешивание обеих сил выражается законом Стокса при допущении, что все частицы имеют шарообразную форму:

$$v = 2 g r^2 (\rho_{\text{гл}} - \rho_{\text{ж}}) / 9 \eta,$$

$$v = H / \tau,$$

где H – глубина отбора пробы; τ – продолжительность оседания.

Для керамического производства используется сырье в виде кусков различной формы и размеров. Измельчение крупных и средних кусков называется дроблением, а мелких – помолом. Суть процесса измельчения (дробления и помола) состоит как в разрыве поверхностного слоя материала, для которого сила связи частиц определяется поверхностной энергией, так и в разъединении внутренних частиц материала, которые связаны между собой объемными силами сцепления. Результат измельчения характеризуется степенью измельчения n – отношением поперечного размера наиболее крупных кусков до измельчения D к поперечному размеру наиболее крупных кусков после измельчения d :

Теории измельчения

1. К теоретическому обоснованию процессов измельчения относится теория Реттингера. Сущность данной теории заключается в том, что работа, затраченная на измельчение материала, пропорциональна вновь образующейся поверхности. Работа, затраченная на образование новой поверхности, зависит только от степени измельчения. Теория Реттингера имеет значение больше при тонком помоле, когда велики поверхности измельчаемого материала. Работа определяется по формуле:

$$A = \sigma_1 \Delta S + k_p \Delta S + k' \Delta S = b \Delta S,$$

где σ_1 – коэффициент, учитывающий поверхностное натяжение твердого тела; k_p – коэффициент затрат энергии на аморфизацию поверхностного слоя; k' – коэффициент, учитывающий тепловые потери; ΔS – вновь образующаяся поверхность.

Поверхностное натяжение твердого тела σ_1 можно уменьшить использованием при измельчении поверхностно-активных веществ (ПАВ).

2. К теоретическому обоснованию процессов грубого измельчения применима теория Кика. Сущность данной теории заключается в том, что работа, затраченная на измельчение материала, пропорциональна вновь полученному объему и определяется по формуле:

$$A = P \cdot \varepsilon,$$

где A – затраченная энергия, приводящая к деформации тела; P – действующие усилия, вызывающие деформацию, при определенном значении материал рушится; ε – деформация, удлинение:

$$\varepsilon = P L / 2 F E,$$

где L – размер куса измельчаемого материала; F – площадь поперечного сечения куса измельчаемого материала; E – модуль упругости.

$$A = P^2 L / 2 F E$$

$$\sigma = P / F$$

где σ – напряжение, которое приводит к разрушению материала.

$$P^2 = \sigma^2 F^2,$$

$$F \cdot L = V,$$

$$\sigma^2 / 2E = k_k,$$

$$A = \sigma^2 F^2 / 2 F E = \sigma^2 F L / 2E = \sigma^2 V / 2E = k_k V$$

где k_k – константа Кика.

Кинетика помола

Для проведения процессов измельчения используются шаровые мельницы и определено, что процесс мокрого тонкого помола в шаровой мельнице имеет затухающий характер. Кинетику помола в шаровой мельнице периодического действия описывают уравнением Колмогорова:

$$R_\tau = R_0 e^{-k\tau m}$$

где R_τ – содержание крупной фракции через время τ от начала измельчения, %; R_0 – содержание крупной фракции в исходном материале, %; k – константа скорости измельчения (характеризует относительную скорость измельчения) – отношение количества частиц крупной фракции, измельчаемых за единицу времени, к суммарному количеству частиц этой фракции, находящихся в мельнице в данный момент времени.

Если относительная скорость измельчения не меняется, то $m = 1$, если увеличивается, то m больше 1, если уменьшается – меньше 1. В процессе реального помола m уменьшается по следующим причинам:

- по мере измельчения в материале становится все меньше дефектов, поэтому он становится прочнее;
- мелкий материал амортизирует, поэтому размолотый материал нужно сразу же выводить из среды измельчения;
- вследствие повышения внутренней энергии высокодисперсные частицы при механическом воздействии мелющих тел после достижения некоторого состояния прекращают измельчаться, наблюдается обратный процесс — образование довольно прочных конгломератов частиц, их слипание под действием адгезионных сил. В этом проявляется стремление системы противостоять внешнему воздействию и снизить уровень внутренней энергии, поскольку при агрегации происходит частичная компенсация свободных химических связей поверхностных атомов (ионов).

В качестве технической характеристики степени измельчения используют коэффициент размолоспособности:

$$M = g_m / g_\Sigma,$$

где g_m – производительность мельницы по данному материалу; g_Σ – производительность мельницы по эталонному образцу.

По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола.

По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому.

При помоле по открытому циклу материал не выгружают из мельницы до тех пор, пока его гранулометрический состав не будет соответствовать заданному.

При помоле по замкнутому циклу продукт, выходящий из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения.

Порошок в процессе помола всегда нагревается. Для предупреждения чрезмерного разогрева самих мельниц их охлаждают (аспирируют или в конструкции мельницы предусматривают водное охлаждение кожуха мельницы). Тонкий помол мелкозернистых масс и порошков осуществляют в настоящее время главным образом в шаровых и вибрационных мельницах. Основное достоинство вибрационных мельниц – значительное сокращение времени измельчения порошков для достижения равной дисперсности и возможность получения более тонких порошков по сравнению с помолом в шаровых мельницах.

Мокрый помол

При сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до 200 °С и выше), а также десорбция молекул воды с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен на глубину до 15 – 16 нм.

При помоле применяют жидкую среду – воду и добавки – поверхностно-активные вещества, играющие роль понизителей твердости. При этом происходят одновременно два процесса:

- понизители твердости, сорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение их пределов упругости, текучести и прочности и тем самым облегчают помол;

- жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин.

Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную стадию.

ПАВ – вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с достаточно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины и т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы воды, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды. Опытным путем установлено, что для каждого ускорителя помола существует оптимальная концентрация, обычно в пределах 0,02 – 0,2 % по массе.

Разделение керамического порошка на фракции и подбор фракционного состава керамического порошка

Рассев материалов в керамическом производстве проводят с целью разделения продукта помола на несколько фракций или выделения из измельченного продукта частиц, размеры которых не соответствуют заданным. Рассев порошков производят на механических ситах (грохотах) и воздушных сепараторах. Сито представляет собой решето с отверстиями определенных размеров или сетку. Материал, подлежащий рассеву, перемещается по поверхности сита за счет вибрации или качения. Частицы материала, имеющие размеры меньше его отверстий, проходят через них. Эта часть материала называется нижним продуктом. Более крупные частицы, не прошедшие через сито, называются верхним продуктом. Частицы, проходящие через сито, имеют немного меньший размер, чем его отверстия. Размер зерен нижнего продукта зависит не только от размера отверстия сита, но и от угла наклона сита к горизонту, от скорости движения по нему частиц, толщины сита и слоя материала, его влажности и формы частиц. Совершенной предполагается такая сортировка, при которой просеиваются через сито все частицы, имеющие размер меньше, чем его отверстия. В действительности некоторые частицы, которые должны были попасть в нижний продукт, всегда задерживаются на сите и остаются среди верхнего продукта. Оценка КПД грохотов в пределах 60 – 70 %, в вибрационных грохотах он достигает несколько больших значений.

Если толщина слоя материала, подвергаемого рассеву, значительно больше диаметра просеиваемых частиц, то рассев частиц, находящихся внутри слоя, затруднен. Вероятность прохода частиц через полотно сита снижается и в случае излишнего уменьшения толщины слоя материала и увеличения скорости его движения по ситам. По этой причине для каждого просеиваемого материала на определенном сите экспериментально должна устанавливаться оптимальная толщина слоя, которую затем строго соблюдают. Амплитуду колебания сита выбирают таким образом, чтобы материал при встряхивании интенсивно разделялся. Чем крупнее зерна просеиваемого материала, тем выше должна быть амплитуда колебаний сита. При разделении материала по фракциям применяют несколько полотен сит с отверстиями различных размеров, располагая сита одно под другим с последовательно уменьшающимся размером отверстий. В таком случае количество получающихся фракций будет на единицу больше числа полотен. На практике просеивание молотой глины влажностью 10 – 12 % затруднительно в связи с ее комкованием. Для устранения этого процесса при рассеве применяют электрический подогрев сит.

На рисунке 1 представлен случай движения материала по горизонтально расположенному ситам.

Частица движется по направлению результирующей силы. Диаметр частицы, свободно проходящей через отверстия сита, можно выразить следующим образом:

$$D = ac - bc = l \sin \alpha - h \cos \alpha.$$

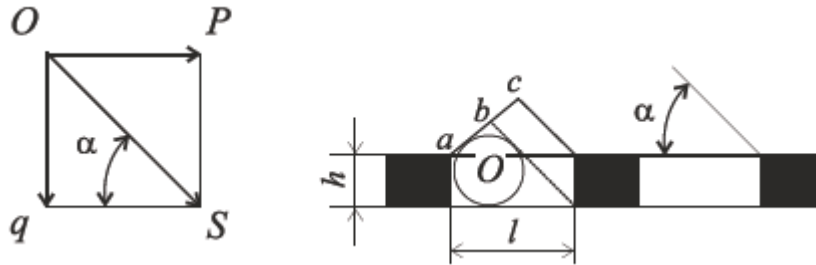


Рисунок 1 – Схема движения частицы по горизонтально расположенному ситу:
 q – сила тяжести; P – сила, обуславливающая движение частицы в горизонтальном направлении; S – результирующая сила направления движения частиц

Наибольшая эффективность просеивания обеспечивается при подаче материала на сито под углом α , равным 90° .

Для определения фракционного состава порошка, который обеспечивает максимальное содержание твердой фазы в системе, пользуются моделью, описывающей укладку монофракционных сферических тел. Плотность упаковки такого порошка зависит от числа контактов между частицами, то есть координационного числа частицы, и не зависит от их размера. Однако наибольшую (70 – 72 %) плотность упаковки порошка получают при отношении размеров 1:2, например, для фракции 100 – 200 мкм. При использовании частиц с более широким интервалом размеров плотность упаковки снижается до 50%.

Повышение плотности прессовки достигается заполнением промежутков между крупными зернами частицами меньшего размера, если контакты между ними сохраняются. Максимальная плотность упаковки двухфракционных составов не превышает 86%, а трехфракционных составляет около 94%. К важнейшим факторам, определяющим достижение максимальной плотности, относятся: соотношение размеров частиц разных фракций и их относительные количества. Для двухфракционных порошков отношение размера зерен должно составлять от 1:7 до 1:10 при содержании мелких и крупных частиц 30 и 70% соответственно.

Тема 5. Методы формования керамических изделий: полусухое одноосное прессование; изостатическое прессование; горячее прессование. Формование керамических изделий из пластичных масс. Разновидности метода

Выбор способа формования изделий из керамики определяется техническими, экономическими и технологическими факторами, главными из которых являются форма, размер и точность детали, количество изготавливаемых деталей и технологические свойства применяемых масс.

Прессование заключается в получении изделия из керамической массы под действием внешнего давления. Различают следующие виды прессования: 1) полусухое, 2) мокрое прессование, 3) гидростатическое, 4) горячее.

При прессовании различают ряд стадий процесса. В начальной стадии прессования гранулы порошка свободно перемещаются в направлении движения прессующего пуансона, заполняя крупные поры. Частицы не испытывают заметной деформации. Воздух при этом частично удаляется.

На второй стадии прессования за счет выжимания связки и пластической деформации увеличивается контакт между частицами. При этом возможно удаление, защемление и сжатие

воздуха. На третьей стадии наблюдают упругую деформацию частиц. В последней стадии частицы хрупко разрушаются и наблюдается наибольшее уплотнение и упрочнение системы.

Формование керамических изделий можно вести тремя различными способами: полусухим и изостатическим прессованием из пресс-порошков, пластическим формованием из пластичной массы и шликерным литьем из литейных шликеров. В свою очередь все три способа имеют большое количество разновидностей, отличающихся между собой усилиями формования, способами приложения их к материалу и специальной оснасткой – пресс-формами и различными приспособлениями.

Полусухое одноосное прессование

Метод получения заготовок из порошкообразных формовочных масс под действием механического усилия называют полусухим прессованием. Насыпная плотность пресс-порошков зависит от истинной плотности твердой фазы, содержания временной связки и фракционного состава. При полусухом прессовании порошков размерами гранул до нескольких сотен микрометров объем получаемого изделия сокращается в 1,5 – 2,0 раза относительно объема порошка в свободной засыпке. В случае прессования нанопорошков наблюдается более значительное изменение объема.

Сыпучесть пресс-порошка характеризует его способность равномерно заполнять пресс-форму. На сыпучесть главным образом оказывает влияние гранулометрический состав порошка, форма его гранул и их плотность. Как правило, порошки из хорошо уплотненных гранул, пластифицированные твердыми неводными пластификаторами (например, парафином), после просева на вибрационных ситах обладают наибольшей сыпучестью.

Относительная плотность твердых частиц в сыром отпрессованном изделии – одна из важнейших характеристик пресс-порошка. Относительная плотность прессовки определяется как отношение кажущейся плотности изделия к плотности прессуемого порошка. Относительная плотность спрессованного изделия отражает такие важные свойства порошка, как плотность его гранул, степень сжатия и пластичность. Чем больше достигается относительная плотность, тем меньше наблюдается усадка при обжиге, снижается деформация изделия, становятся точнее размеры и почти всегда выше плотность обожженного изделия.

Например, глиносодержащие изделия и огнеупоры обычно изготавливают методом полусухого прессования из масс, содержащих от 7 до 12 % воды. При этом обычно используются давления от 200 до 700 кг/см² (1 МПа $\approx$ 10 кгс/см²). Техническая керамика чаще всего прессуется из совершенно сухих порошков при высоких давлениях (560 – 1400 кг/см²), что обеспечивает получение изделий с точными допусками по размерам (± 1 % или $\pm 0,1$ мм).

Методы прессования различают по способу приложения и направлению действия нагрузки, скорости и температурным условиям нагружения.

Статическое прессование (по длительности воздействия нагрузки в течение 0,1 – 100 с) подразделяют:

- 1) по режиму нагружения – однократное, многократное и ступенчатое;
- 2) по направлению приложения нагрузки – одностороннее, двустороннее и изостатическое (гидростатическое, квазистатическое);
- 3) по температурным условиям – обычное, термопластическое (200 – 800 °C) и горячее (выше 800 °C).

Динамическое прессование (длительность приложения нагрузки менее 0,1 с) – взрывное и гидродинамическое.

Вибрационное прессование (моно- и поличастотное) – виброуплотнение и вибропрессование.

Сущность способа полусухого прессования заключается в следующем (рисунок 1).

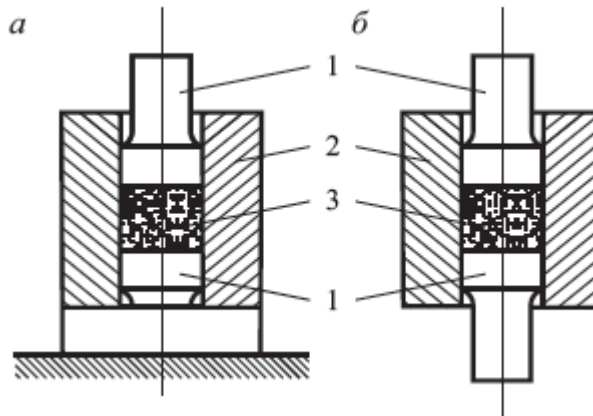


Рисунок 1 – Схема полусухого прессования:

а – одностороннее прессование, б – двухстороннее, 1 – пуансон,
2 – пресс-форма, 3 – пресс-порошок

В пресс-форму засыпают слабоувлажненную порошкообразную массу, состоящую из смеси различных по величине и форме твердых частиц, находящихся в слабом контакте друг с другом под действием собственной массы, клеящих веществ и капиллярных сил воды. Затем массу в пресс-форме сжимают верхним пуансоном с одной стороны при одностороннем прессовании или с противоположных сторон двумя пуансонами, оказывая двустороннее давление.

Прессовое давление может воздействовать на массу непрерывно в течение всего периода прессования (одноступенчатое прессование) или с паузами (ступенчатое прессование). Паузы способствуют выравниванию давления и удалению воздуха из прессуемой массы. После окончания прессования изделие выталкивается из пресс-формы и цикл прессования заканчивается. Уплотнение массы достигает некоторого предела, называемого критической плотностью, когда объем твердых частиц и жидкости составляет 100 %, так как твердые частицы и вода при прессовании не сжимаются. Давление, при котором достигается критическая плотность, называют критическим. Поскольку в течение дальнейшей обработки материала (при сушке и обжиге) размеры спрессованных изделий, как правило, изменяются: наблюдается расширение или усадка изделий, то размеры пресс-формы должны рассчитываться с учетом этих изменений. Величина прессового давления, продолжительность прессования и скорость нарастания давления задается конструкцией пресса. На уплотнение сырца оказывают влияние свойства массы, усилия прессования и форма прессуемого изделия.

В процессе прессования компоненты прессуемой массы частично перераспределяются в пространстве. Это выражается в переориентации частиц, при этом широкие сечения частиц и пор располагаются в плоскостях, параллельных плоскости прессования. Образуется анизотропная структура, которая остается и после обжига, что обуславливает анизотропию некоторых свойств. Таким образом, при прессовании формируется текстура керамических изделий.

При давлении выше критического наблюдается брак прессования – перепрессовка и визуально он проявляется в расслоении и образовании характерных трещин в изделии. Воздух, содержащийся в массе, сжимается. Особенно ярко выражено это явление при прессовании тонкодисперсных масс, обладающих малой газопроницаемостью. Сжатый воздух, расширяясь, создает растягивающие усилия, ослабляет сцепление между частицами и тем самым обуславливает образование разрывов в сырце. Вода, содержащаяся в массе, при прессовании участвует в передаче давления. Поэтому при повышении влажности величина критического давления резко уменьшается. Однако при превышении допустимой нормы удаляемая при сушке влага увеличивает пористость сырца.

Изостатическое прессование

Полусухое прессование в жесткой металлической форме не обеспечивает получения качественных заготовок при неблагоприятном соотношении геометрических размеров (h/R_r более 10, где h – толщина изделия, R_r – гидравлический радиус) и сложной конфигурации, при

значительном различии в коэффициентах сжатия массы в разных частях, например, тиглей, трубок.

Метод изостатического прессования заключается в приложении всестороннего давления к порошку, помещенному в эластичную оболочку. Основным его преимуществом по сравнению с прессованием в жесткой форме является уменьшение отношения h/R_r , создание в прессуемой заготовке напряженного состояния со значениями нормальных напряжений, превышающих величины, достигаемые при обычном прессовании, а также одновременное снятие давления. Это обеспечивает большую плотность и лучшую пропрессовываемость заготовок.

Различают два варианта изостатического прессования. При гидростатическом прессовании пресс-порошок или отформованную при небольших давлениях заготовку помещают в резиновую или полиуретановую тонкую оболочку, вакуумируют, затем переносят в сосуд высокого давления и повышают давление рабочей жидкости (вода, глицерин, машинное масло). После прессования давление медленно снижают до атмосферного. Рабочую камеру открывают и извлекают отпрессованную заготовку из оболочки. Изостатическое прессование на воздухе называют квазиизостатическим. В этом случае роль рабочей среды, передающей давление, выполняет толстостенная эластичная оболочка. Такая оболочка исполняет роль несжимаемой жидкости и обеспечивает всестороннее нагружение заготовки, что придает ей требуемую форму. При таком способе прессования нет необходимости в аппаратах, работающих при высоких давлениях, и возможно использование гидравлического пресса.

Один из высокоэффективных способов прессования — вибрационное уплотнение. При сообщении зернам или гранулам пресс-порошка механических колебаний с частотой свыше 50 Гц между ними нарушается контакт, снижается внутреннее трение в массе и перераспределение частиц облегчается. Воздействие механических колебаний обеспечивает равноплотность отформованной заготовки. Выделяют два способа виброформования: виброуплотнение без дополнительного механического воздействия и вибропрессование, при котором колебания массе сообщают вибрирующими матрицей и пуансонами при воздействии давления от 0,1 до 10 МПа. Метод не требует тяжелого прессового оборудования.

Процессы при прессовании

В засыпке пресс-порошка наличествуют три фазы: сам пресс-порошок или твердая фаза, жидкость (вода) и газовая фаза. Со всеми тремя фазами в процессе формования происходят разные процессы. При приложении давления твердые частицы пресс-порошка сближаются в направлении действующего на них усилия, возникает необратимая деформация твердых частиц. По мере уплотнения материала снижается общий объем пор, а доля жидкости при этом растет. При высоком давлении прессования объем жидкости равен объему пор. Жидкость при этом может выдавливаться на поверхность прессуемого изделия, что затрудняет процесс прессования. В процессе прессования происходит вытеснение части воздуха из прессовки, сжатие невытесненного воздуха в порах, растворение воздуха в жидкой связке и перераспределение воздуха внутри прессовки.

Виды брака изделий: трещины, перепрессовки. Они могут быть вызваны износом формы, наличием в прессуемом изделии захваченного воздуха, изгибом пуансона, чрезмерным трением, избыточным давлением, излишне высокой скоростью прессования, поскольку при этом затрудняется удаление захваченного воздуха, сегрегацией пресс-порошка (разделением на фракции).

Горячее прессование

Горячее прессование это метод изготовления изделий путем прессования порошков при их одновременном нагреве. В данном методе совмещаются операции прессования и спекания материала. Этот метод имеет ограниченное распространение, и применяют его для получения изделий с высокой плотностью из тех материалов, которые при обычном спекании (без давления) не образуют плотного тела. К таким материалам относятся карбиды кремния и бора, нитрид бора и др. Однако иногда горячее прессование применяют для изготовления керметов, оксидной и других видов керамики. При пониженных температурах горячего прессования активный процесс рекристаллизации, т. е. роста зерен спекаемого вещества, не происходит. В результате спекания

изделие имеет мелкозернистую структуру и высокую относительную плотность. Метод горячего прессования ограничивает возможности изготовления изделий разнообразной формы. Можно лишь прессовать изделия простейшей формы, которая впоследствии может быть изменена путем механической обработки.

Для горячего прессования используют установки с графитовой формой и прессующим графитовым пуансоном. Необходимую температуру формы и прессуемого порошка создают индукционным нагревом. Прессование в графитовой форме обеспечивает слабовосстановительную среду, необходимую при спекании некоторых видов керамики. В отдельных случаях применяют корундовую матрицу и пуансон, а также жаропрочные сплавы. Горячее прессование осуществляют при температуре, зависящей от свойств прессуемого материала, которая колеблется от 1200 до 2000 °С.

Существует три стадии процесса горячего прессования:

1. Начальная стадия – уплотнение по Бережному ($\epsilon = a - b \lg p$).

Истинная пористость снижается с повышением давления прессования.

2. На второй стадии – уплотнение по механизму вязкого течения (ползучесть), уравнение для которого вывел Меррем из формулы вязкого течения Бингама:

$$\ln(1 - \rho_{\text{отн}})/(1 - \rho_0) = 3P \tau / 4 \eta,$$

где $\rho_{\text{отн}}$ – относительная плотность, т. е. плотность в долях от абсолютно плотного тела, плотность которого принимают равной 1; ρ_0 – исходная относительная плотность в момент времени при $\tau = 0$, определяется опытным путем; η – вязкость массы при температуре прессования.

Из уравнения определяют P – усилие прессования:

$$\ln(1 - \rho_{\text{отн}}) = 3P \tau / 4 \eta + c,$$

где $c = \ln(1 - \rho_{\text{отн}})$, зависимость $\ln(1 - \rho_{\text{отн}})$ от τ выражается прямой линией. Это признак вязкого течения. По значению наклона прямой можно определить вязкость (вязкость снижается, а давление не повышается).

Кинетика уплотнения материалов определяется уравнением:

$$- \ln(1 - \rho_{\text{отн}})/(1 - \rho_0) = 3P \tau / 4 \eta$$

где ρ – текущее значение плотности; ρ_0 – плотность в момент приложения давления; P – удельное давление горячего прессования.

Отсюда можно рассчитать давление горячего прессования при данной температуре, определяющей величину вязкости η , необходимую для достижения заданного уплотнения ρ за время τ , если исходная плотность была равна ρ_0 .

3. Механизм диффузионного спекания, который описывается уравнением

$$\Delta \rho_{\text{отн}} / \rho_0 \approx \sqrt{\tau},$$

определяет зарастание (удаление) открытых пор. Иногда используют горячее прессование с использованием жидкофазного процесса спекания.

Формование керамических изделий из пластичных масс.

Разновидности метода

Процесс формования изделий из пластичных керамических масс основан на возможности их пластического течения без нарушения сплошности под действием внешних сил и сохранении полученной формы.

Формование из пластичных масс применяется для стеновой керамики, если карьерная влажность близка к формовочной (18...22%). Пластичными массами называют такие, у которых сила внутренней связи больше сил поверхностного сцепления (адгезии). Пластическое формование производится: на ленточных прессах, штамповкой в гипсовых или металлических формах и вручную (лепка).

Определены следующие требования к формовочной массе:

1) в результате продавливания через фильеру пластическая масса должна в точности принять заданную форму, т. е. в формовочной массе в необходимой степени должна развиваться пластическая деформация,

- 2) коагуляционная структура формовочных масс должна быть достаточно прочной, для сохранения реологических свойств в приемлемом диапазоне в формовочной машине под действием высоких напряжений сдвига;
- 3) экструдат должен сохранять приданную форму и быть пригодным для дальнейших технологических операций после выхода из фильеры;
- 4) сформованное изделие не должно иметь макродефектов, которые снижают его механическую прочность.

Существует несколько критериев оценки пригодности ПКМ к формованию. Один из них, предложенный В. С. Фадеевой, – коэффициент формуемости. Этот коэффициент определяется по результатам испытания на штампе постоянного сечения и оптимальным считается коэффициент, равный $\pm 0,5$. Этот критерий не является универсальным.

Для успешного формования методом экструзии выделяют следующие требования к формовочным массам:

- 1) недопустимым является преобладание упругих деформаций, которое приводит к хрупкому разрушению экструдата;
- 2) необходимо, чтобы все виды деформаций были развиты в должной степени, т. е. доля отдельного вида деформаций не должна быть выше 70 %;
- 3) одних только структурно-механических свойств недостаточно для оценки пригодности массы к формованию.

Соотношение между внешним и внутренним трением также является показателем формовочных свойств масс, для его оценки используют коэффициенты внутреннего трения и сцепления массы. Формование считается возможным, если внутреннее трение массы (когезия) больше, чем величина трения о формующий орган машины (аутогезия).

При обсуждении свойств пластичной массы как коагуляционной структуры выделяют критерии, по которым оценивают ее прочность. Среди них: полная мощность, затрачиваемая на течение N и ΔN , — мощность, которая затрачивается на разрушение коагуляционной структуры. Эти параметры, как и допустимое напряжение сдвига, определяют прочность, которую будет иметь сырец после выхода массы из фильеры – специальной, высокопрочной формы, через которую продавливают пластичную массу. Особенно важно уделять внимание этим величинам при изготовлении экструзией изделий с тонкими стенками. Сравнительно высокие значения N и ΔN необходимы формовочной массе непосредственно и в процессе экструзии. Фильера имеет довольно высокое гидравлическое сопротивление, чем сложнее форма, тем выше это сопротивление. Для преодоления этого сопротивления к формовочной массе прикладывается внешнее давление, создаваемое шнеком или поршнем. Для масс, относящихся к неньютоновским жидкостям, с повышением напряжения сдвига вязкость может уменьшаться на несколько порядков. Если формовочная масса обладает недостаточно прочной коагуляционной структурой, то при экструзии может наблюдаться ее активное разрушение. Более прочная коагуляционная структура позволяет работать при более интенсивных внешних воздействиях. Требования к прочности коагуляционной структуры зависят от требуемой формы изделия.

Один из параметров, наиболее сильно влияющих на процесс течения, — индекс течения n . При формовании сложнопрофильных изделий используют массы с низкими значениями индекса течения, чтобы скорости течения пасты

в центре фильеры и на ее периферии отличались на меньшую величину. Наиболее приемлемым считается индекс течения не более 0,3.

На основные свойства пластичной формовочной массы оказывают влияние следующие факторы: форма и размеры частиц твердой фазы, ее минеральный состав, вид и количество временной технологической связки, интенсивность образования гидратных слоев на поверхности частиц. Масса с максимально развитыми слоями физически связанной воды при минимальном содержании свободной воды в системе имеет лучшие формовочные свойства. Введение в массу электролитов позволяет добиться снижения формовочной влажности. Чрезмерное повышение дисперсности увеличивает усадку при сушке и обжиге, поэтому оптимальным считается зерновой

состав, обеспечивающий создание каркаса из сравнительно крупных зерен для повышения предела текучести и уменьшения усадок.

Пластическое формование осуществляют следующими способами: выдавливанием (экструзией), допрессовкой и раскаткой.

Процесс выдавливания (экструзии) пластичной керамической массы заключается в следующем. Жесткая масса, содержащая от 12 до 20 % воды, продавливается вращающимся шнеком через мундштук из твердой стали или твердого сплава. Полые части изделия могут быть сформованы соответствующими кернами, размещенными внутри мундштука. Масса выходит в виде непрерывной ленты требуемой формы, разрезаемой затем на заготовки нужного размера. Главным агрегатом этой схемы является ленточный пресс. Шнековые (ленточные) вакуумные прессы являются агрегатами непрерывного действия и имеют высокую производительность, но требуют «мягких» масс. Дефекты, возникающие в заготовке, связаны с неравномерным движением массы. Выдавливание может являться окончательной операцией формования изделий грубой строительной керамики (кирпич), а может быть промежуточным этапом при переработке тонкокерамической пластичной массы перед раскаткой и допрессовкой.

Давление при допрессовке должно лишь незначительно превышать давление в ленточном прессе, которое следует принимать близким к критическому. При допрессовке пластичных заготовок трудно одновременно обеспечить постоянство размеров изделий. На качество допрессовки большое влияние оказывают состояние пластин пресс-форм и их смазка, а также смазка заготовок (2 %-ный раствор стеарина в керосине). Зазор между пластинами и пуансонами прессформы не должен превышать 0,5 – 1,0 мм, нарушение этого приводит к образованию заусенцев на изделиях. Допрессовку применяют для придания предварительно сформованной пластичной массе точных форм и размеров, по исполнению она аналогична полусухому прессованию.

Раскатка массы в виде заготовок круглой формы в основном используется для формования посуды.

Тема 6. Процессы при спекании и обжиге: твердофазное спекание как диффузионный процесс; жидкостное спекание; изменение размера пор, давления газа в порах при спекании; собирательная рекристаллизация.

Кинетика спекания. Методы интенсификации процессов спекания

Основой теории спекания и математического анализа процессов спекания по Я.И. Френкелю являются закономерности вязкого течения аморфных тел. Механизм спекания обуславливается самопроизвольным объемно-вязким течением материала в полость поры за счет перемещения вакансий. В этом процессе имеет место диффузия вакансий в кристаллической решетке. Движущей силой самопроизвольного уплотнения пористого тела является стремление к уменьшению свободной энергии поверхности, при этом кинетика процесса определяется закономерностями вязкого течения (ползучести) вещества. Силой, обуславливающей уплотнение, считается поверхностное натяжение (лапласовское капиллярное давление). Недостатком теории Френкеля является то, что она не учитывает реальную геометрию системы и состояние спекаемого порошка.

Спеканием принято называть образование монолитного тела при нагревании порошковой заготовки. В его основе лежат механизмы массопереноса в твердой фазе.

Процесс спекания может сопровождаться следующими внутренними процессами:

- изменением числа, размеров и формы пор;
- ростом кристаллов (зерен);
- снижением и выравниванием остаточных (после прессования) напряжений;
- образованием жидкой фазы;
- пространственным перераспределением фаз;
- изменением концентрации дефектов в кристаллических фазах.

Спекание в ряде случаев сопровождается полиморфными превращениями некоторых фаз или химическими реакциями в твердых фазах. Спекание может происходить с участием жидкой фазы с образованием новых химических соединений и твердых растворов. При последующем охлаждении могут наблюдаться некоторые обратные процессы: полиморфные превращения, образование стеклообразной фазы, кристаллизация расплава и возможное возникновение кристаллизационного давления.

Физическая химия характеризует спекание как самопроизвольный процесс уменьшения свободной поверхностной энергии порошкообразного тела при нагревании, а «движущей силой» спекания является свободная энергия частиц, если спекание не сопровождается образованием новых фаз.

В технологическом отношении спекание характеризуется по А. С. Бережному обобщенным коэффициентом спекания:

$$Z = C_1(P_1 - P_2)/P_1 + C_2 (F_2 - F_1)/F_1 ,$$

где $(P_1 - P_2)/P_1$ – относительное изменение пористости; $(F_2 - F_1)/F_1$ – относительное повышение прочности; C_1 и C_2 — коэффициенты.

Общим вопросом спекания является температура спекания. Если характеризовать спекание только как процесс уплотнения, то температурой спекания можно считать температуру, предшествующую увеличению пористости. Эту температуру нормируют. По Тамману относительную температуру спекания определяют как функцию температуры плавления:

$$\theta = T_{\text{спек}} / T_{\text{пл}}$$

где $T_{\text{спек}}$, $T_{\text{пл}}$ – абсолютные температуры спекания и плавления.

Для тугоплавких оксидов:

$$\theta = 0,8 T_{\text{пл}}.$$

Твердофазное спекание как диффузионный процесс

Механизмы переноса вещества между твердыми частицами при спекании однофазных кристаллических порошков включают следующие процессы:

- пластическая деформация,
- диффузионное перемещение,
- испарение (сублимация) вещества и его конденсация на поверхности частиц.

Процесс спекания, рассматриваемый на модели сферических тел, можно условно разбить на три стадии. Начальная стадия включает припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади их контакта. Контакты между частицами на этой стадии еще малы, и поры являются непрерывной фазой. При дальнейшем повышении температуры происходит интенсивное нарастание контактов и значительная усадка, вследствие дальнейшего сближения частиц, но механическая прочность увеличивается незначительно. Движущей силой спекания на начальной стадии является избыток свободной энергии, который определяется дисперсностью порошка и дефектами кристаллической решетки.

Уравнение кинетики спекания для области большой пористости, основанное на изменении пористости в области наличия открытых и закрытых пор, было предложено П. П. Будниковым:

$$((1-2\rho)/\rho(3-\rho)(1-\rho^2)) d\rho = (3\sigma/2r_0\eta) dt$$

где ρ – пористость; σ – поверхностное натяжение; r_0 – начальный радиус частицы; η – коэффициент вязкости; t – время.

На второй стадии происходит припекание частиц в зонах контактов, которые начинают уплотняться. Образуется сетка зерен. Размеры пор, имевших вид сообщающихся каналов, постепенно сокращаются. Поры образуют изолированные области, которые могут локализоваться как по границам зерен, так и внутри их. С увеличением плотности возрастает и механическая прочность материала. На второй стадии избыточная энергия в основном обусловлена энергиями свободных поверхностей пор и межкристаллических границ и зависит от их кривизны и протяженности.

Конечная стадия спекания характеризуется ликвидацией отдельных пор и дефектов решетки в результате уменьшения свободной поверхности за счет удаления пор и роста кристаллов, сокращения протяженности границы раздела пора – кристалл.

Пинес Б. Я. приводит следующий физический механизм заполнения пор: повакансионное испарение поры как «капли пустоты» в кристалл, а затем диффузия вакансий к стокам – границам и внешней поверхности тела. Процесс диффузии обусловлен наличием точечных дефектов или вакансий. Направление и интенсивность диффузии зависят от градиента вакансий –разницы в концентрации вакансий. При рассмотрении закономерностей перемещения вещества между различными участками кристалла его рассматривают как диффузию вакансий, направленную в сторону, противоположную диффузии атомов вещества.

Пористое кристаллическое тело характеризуется неравномерным распределением вакансий. Вблизи искривленных поверхностей, например, пор, вакансий больше, чем вдали от поры.

Уравнение Пинеса описывает концентрацию вакансий вблизи поры таким образом:

$$\zeta_R = \zeta_0(1 + 2 \gamma \Omega / R kT),$$

где

$$\zeta_0 = \exp(-E_v / kT),$$

ζ_0 – равновесная концентрация тепловых вакансий; E_v – энергия образования вакансии (пара Шоттки), для тугоплавких оксидов $E_v \ll 1$ эВ; γ –поверхностная энергия; Ω – объем, приходящийся на вакансию; kT – фактор Больцмана; R – радиус поры.

Пинес внес в теорию спекания одно из самых фундаментальных положений, которое состоит в том, что вблизи поверхности поры равновесная концентрация вакансий выше, чем вблизи плоской поверхности. Поэтому между внутренней частью пористого тела и его плоской поверхностью устанавливается градиент концентрации вакансий, под влиянием которого они устремлены к поверхности. Обратный поток атомов приводит к диффузионному зарастанию пор. В отличие от теории Френкеля эффективный коэффициент самодиффузии определяется не равновесной концентрацией тепловых вакансий, а их избытком, который обусловлен кривизной поверхности пор.

Движение вакансий происходит по наиболее легкому диффузионному пути, скорость перемещения вакансий увеличивается в ряду объем –дислокация – граница – внутренняя поверхность – внешняя поверхность. Таким образом, вакансии перемещаются по местам с ослабленными химическими связями, и для твердых тел процесс осуществляется с затратой аккумулированной энергии. Концентрация вакансий определяется механизмами активации, которые осуществляются за счет подводимой или аккумулированной телом энергии.

В зависимости от размера спекаемых частиц выделяют разные механизмы аккумулирования энергии, которая расходуется на уплотнение частиц при спекании помимо подводимой энергии извне в виде тепла. Порошки с размером частиц более 1 мм, получаемые при помоле порошков в мельницах, аккумулируют энергию в виде энергии свободных поверхностей с ненулевой кривизной и в виде энергии дефектов кристаллической решетки. Для порошков с размером частиц менее 1 мкм, получаемых химическими методами, к уже перечисленным добавляется повышение энергии атомов (ионов) с некомпенсированными химическими связями, находящимися на поверхностях, выступах, углах частиц нанометрового размера. Другая сторона наноразмерного состояния проявляется в возникновении в частицах больших сил всестороннего сжатия вследствие увеличения поверхностного натяжения. Такие частицы находятся в неустойчивом состоянии, которое приводит к изменению характеристик материала, в частности, к снижению температуры плавления такого порошка по сравнению с монолитом.

Различия в состояниях выделенных двух видов порошков обуславливают их поведение при спекании. Крупные частицы упрочняются и уплотняются главным образом путем диффузионно-вязкого течения, обусловленного потоком вакансий от источников к стокам в поле сил поверхностного натяжения при наличии участков с ненулевой кривизной. Скорость процесса задается эффективным коэффициентом диффузии, который определяется концентрацией и

подвижностью вакансий. На различных стадиях спекания изменяются источники и стоки вакансий и поэтому диффузионный путь, который они проходят по поверхностям пор, границам и объему кристаллов, лимитируется коэффициентом поверхностной, граничной и объемной диффузии.

Высокодисперсные и высокодефектные порошки спекаются по механизму диффузионно-вязкого течения, но к нему добавляется еще механизм подстройки путем сдвига, поворот атомов (ионов) на расстоянии порядка одной элементарной ячейки, то есть перестройки связей в приграничных слоях элементарной ячейки. Результатом этого является слияние соседних кристаллов. Этому способствует высокая степень дефектности, когда состояние частиц ближе к аморфному, чем к кристаллическому. Состояние высокодисперсных порошков наследуется в мелкокристаллической керамике, изготовленной на их основе, – снижается ее микротвердость, показатель преломления и температура плавления.

Жидкостное спекание

Некоторым видам технической керамики свойственно спекание с участием жидкой фазы. Появление расплава в спекаемых заготовках при высоких температурах обычно вызвано примесями в исходном сырье. Среди таких примесей – легкоплавкие минералы и оксиды, образующие эвтектические расплавы. Для повышения плотности спекаемых изделий и регулирования их свойств в состав масс вводят легкоплавкие минералы, например, полевой шпат или искусственно полученные легкоплавкие стекла – минерализаторы.

Образующийся при обжиге расплав смачивает твердые частицы, входящие в состав спекаемого изделия, и стягивает их под действием сил поверхностного натяжения (рисунок 1).

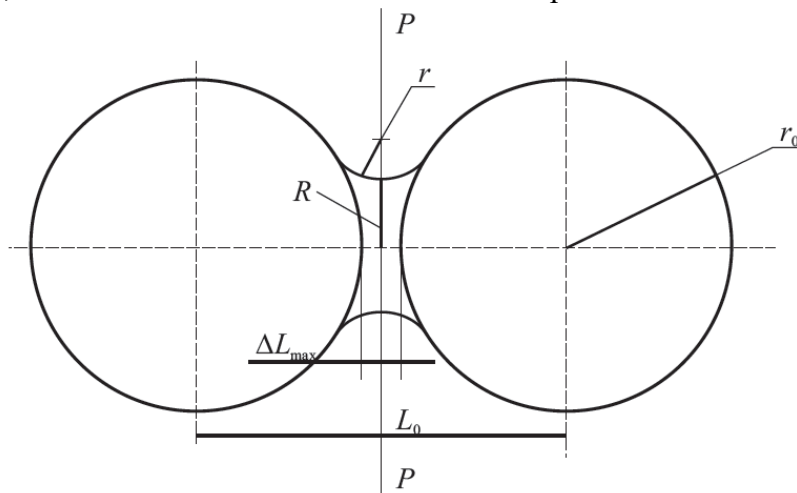


Рисунок 1 – Схема жидкофазного спекания и стягивания двух твердых сферических частиц: r_0 – радиус частиц; L_0 – расстояние между центрами частиц; $\Delta L_{\max}$ – максимальное сближение до соприкосновения сфер ($\Delta L_{\max} = L_0 - 2r_0$); P – избыточное давление

Возможно два варианта спекания с участием жидкой фазы: отсутствие химического взаимодействия расплава с твердой фазой, и растворение твердых частиц либо их химическое взаимодействие.

При повышении температуры спекания снижается вязкость расплава и ускоряется спекание. Однако чрезмерное снижение вязкости недопустимо, так как это влечет за собой размягчение и деформацию изделий под влиянием сил тяжести.

При отсутствии взаимодействия между расплавом и твердой фазой, после достижения между частицами контакта уплотнение прекращается. На степень уплотнения по этой схеме влияет зерновой состав твердых частиц и характер их упаковки, а также объемное содержание жидкой фазы при спекании.

Более распространен и предпочтителен вариант, при котором жидкость растворяет частицы твердой фазы. По мере их растворения в первоначально ненасыщенном расплаве

содержание вещества растворенной фазы увеличивается. Такой вариант жидкофазного спекания не прекращается при максимальном сближении твердых частиц, так как происходит растворение контактных участков и дальнейшее стягивание зерен. Количество вводимого плавня, способного растворять твердую фазу, может быть сравнительно небольшим.

Растворимость частиц с малым радиусом кривизны всегда больше растворимости крупных частиц. Растворение твердой фазы происходит у поверхности частиц с малым радиусом, а ее последующая кристаллизация из расплава у поверхности с большим радиусом. Таким образом, происходит перенос вещества через расплав с выпуклых участков и малых кристаллов на более плоские (или вогнутые) участки и крупные кристаллы. При этом наиболее мелкие кристаллы могут полностью раствориться. Данный процесс в целом укрупняет кристаллы, сглаживает их поверхность, это в свою очередь создает возможность более плотной упаковки твердой фазы в спекаемой заготовке.

Изменение размера пор, давления газа в порах при спекании

С увеличением контакта между частицами поры сфероидизируются и, располагаясь по границам зерен, принимают цилиндрическую форму. Фаза пустоты при этом может быть представлена совокупностью сообщающихся протяженных открытых пор (каналов). Цилиндрические поры, у которых длина становится много больше диаметра, начинают дробиться с образованием закрытых пор. Характерно, что при спекании различных веществ пористость во всех случаях остается открытой до достижения материалом плотности — 85 % (иногда до 95 %), после чего образуются закрытые поры и при относительной плотности ~ 95 % открытых пор уже не бывает. Переход открытой пористости в закрытую не зависит от материала и начальной пористости прессовки, а определяется геометрическими изменениями, неизбежными при переходе от укладки порошка к монолитному телу.

Механизм спекания (залечивания) одиночной поры зависит от свойств среды. В аморфном теле пора залечивается посредством вязкого течения вещества в пору. Для кристаллического тела характер спекания определяется отношением размера поры к среднему расстоянию стока вакансий.

Поры разного размера, передвигаясь в теле, находящемся в термопластическом состоянии, при столкновении друг с другом, сливаясь, будут иметь размер объединенной поры больше суммы объемов пор до слияния, так как лапласовское давление при этом уменьшится. Движение пор под влиянием градиента температур идет в направлении к более высокой температуре и осуществляется по механизму «испарение-конденсация». Скорость движения пор зависит от их размеров.

Собирательная рекристаллизация

Рекристаллизация при нагревании представляет собой самопроизвольно протекающий многостадийный процесс полной или частичной замены одних зерен определенной фазы другими зернами этой же фазы, обладающими меньшей энергией и более высоким структурным совершенством. Различие между спеканием и рекристаллизацией состоит в том, что в первом случае вещество перемещается, главным образом, внутри отдельных частиц, а при рекристаллизации — от одного зерна к другому. Рекристаллизация происходит при температуре более высокой, чем спекание. Движущие силы рекристаллизации обусловлены стремлением системы к более равновесному состоянию с меньшей суммарной поверхностью зерен.

Существует три стадии рекристаллизации — первичная, собирательная и вторичная. Первичная стадия заключается в образовании центров рекристаллизации. Заготовка, сложенная из сравнительно крупных частиц размером более 1 мкм, всегда содержит небольшие, но выраженные кристаллы, они являются центрами кристаллизации, поэтому начальная стадия рекристаллизации практически отсутствует.

Собирательная рекристаллизация — это процесс роста одних зерен за счет других в одной и той же фазе вследствие миграции границ зерен. При этом новые зерна имеют практически ту же объемную энергию и близкие размеры, отличающиеся не более чем в 3 – 4 раза. Движущей силой процесса являются неуравновешенность зернограницного натяжения в тройных стыках

границ зерен и кривизна границ. Эта сила соответствует разнице между значениями свободной энергии и суммарной поверхностной энергии исходного тонкозернистого материала и крупнозернистого, образовавшегося в результате уменьшения поверхности межзеренных границ.

Уменьшение свободной энергии системы ΔF обусловлено поверхностным натяжением и зависит от кривизны границы между кристаллами:

$$\Delta F = \sigma V (1/r_1 - 1/r_2),$$

где σ – поверхностное натяжение; V – атомный объем; r_1 и r_2 – главные радиусы кривизны границы между кристаллами.

Процесс рекристаллизации протекает в направлениях к центрам кривизны границ зерен. При этом кривизна уменьшается и границы спрямляются.

Скорость движения границы обратно пропорциональна радиусу зерен $dR/dt = 1/R$. Зависимость изменения размера кристаллов R во времени при постоянной температуре можно представить в виде следующего уравнения:

$$R^2 - R_0^2 = k \tau,$$

где R_0 – начальный размер кристаллов; k – постоянная скорости процесса, которая изменяется по уравнению

$$k = e^{-Q/RT}$$

в котором Q – энергия активации роста кристаллов; T – температура; R – универсальная газовая постоянная.

Теоретически рост зерен должен продолжаться до тех пор, пока образец не станет монокристаллом, но на практике этого не происходит.

Рост зерен ограничивает наличие включений второй фазы. Если движущаяся граница огибает включение, рост зерна становится термодинамически невыгодным, так как необходимо увеличение поверхности границы. В присутствии даже 0,01 % примеси скорость рекристаллизации снижается на несколько порядков. Наличие на границе большого числа включений снижает кривизну зерен таким образом, что она становится недостаточной для обеспечения непрерывного роста зерен после достижения ими некоторого предельного размера. Приблизительно этот предельный размер $R_{\max}$ выражается отношением

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

где d – размер включения (второй фазы); f – объемная доля включений.

Поры задерживают рост зерен в начале спекания, когда пор много, затем при уменьшении пористости до некоторого значения (обычно при $f = 10\div 15\%$) начинается бурный рост зерен. Размер пор обычно достигает 0,1 среднего диаметра кристалла, поэтому при объемной доле пор, равной или меньше

$f = d/R = 0,1$, начинается рост кристаллов. В процессе спекания оксидной керамики рост кристаллов начинается обычно при достижении заготовкой пористости 5 – 10 %.

Другой фактор, ограничивающий рост зерен, – присутствие жидкой фазы, то есть наличие в системе двух поверхностей раздела фаз: твердое тело – жидкость.

Особенностью собирательной рекристаллизации является отсутствие зерен, обладающих предпочтительными условиями роста перед другими. В процессе собирательной рекристаллизации происходит статически однородное укрупнение зерна. На заключительной стадии спекания наблюдаются одновременное удаление закрытых пор и рост кристаллов, что обусловлено высоким значением энергии границ зерен.

Кинетика спекания

Зависимость усадки от времени в изотермических условиях называют кинетикой спекания. Усадку измеряют за период наибольшего интервала спекания. На разных стадиях спекания действуют различные механизмы переноса вещества. Предложено много уравнений кинетики изотермического спекания, наибольшее распространение получила формула:

$$\Delta l/l = k \tau^n,$$

где k – константа скорости спекания; n – показатель, определяющий ведущий механизм спекания. При $n = 0,5$ спекание определяется диффузией; при $n = 3$ соответствует граничной диффузии.

Кинетику растворения закрытых пор при спекании описывают зависимостью:

$$\Delta V \sim \tau^{1/3}.$$

Зависимость усадки с участием жидкой фазы от времени изменяется от $\Delta l/l \sim \tau$ – в начале спекания до $\Delta l/l \sim \tau^{1/3}$ – в конце спекания.

Кажущуюся энергию активации изотермического спекания $E_{\text{сп}}$ определяют по уравнению Аррениуса:

$$v = A \exp(-E_{\text{сп}}/RT),$$

где v – скорость спекания.

Для вычисления $E_{\text{сп}}$ определяют скорость спекания как минимум при двух температурах. По полученным данным строят график в координатах $\lg v$ ($1/T$). В соответствии с логарифмическим видом уравнения Аррениуса получается прямая линия. Угол наклона прямой определяют из графика. Тангенс угла наклона:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \alpha &= E_{\text{сп}}/R, \\ E_{\text{сп}} &= R \operatorname{tg} \alpha. \end{aligned}$$

Вычисления $E_{\text{сп}}$ производят по формуле:

$$E_{\text{сп}} \approx (2,3R T_1 T_2 / (T_1 - T_2)) \lg v_2 / v_1,$$

где v_1 и v_2 — скорость спекания при температурах T_1 и T_2 .

Значения кажущейся энергии активации спекания высокотемпературных оксидов во многих случаях хорошо совпадают со значениями энергии активации самодиффузии соответствующих материалов.

Методы интенсификации процессов спекания

Технологические факторы, влияющие на спекание, можно подразделить на механические, теплотехнические и химические.

Механическое увеличения свободной энергии и кривизны частиц, уменьшения диффузионного пути. Перечисленные факторы благоприятно влияют на спекание. Установлено, что порошки после длительного сухого помола (как кристаллические и аморфные) более активны к спеканию и более реакционноспособны, чем порошки мокрого помола, при равной их дисперсности. К механическим параметрам технологии, ускоряющим спекание, относится уплотнение материала перед спеканием.

Тепловое активирование спекания. Скорость спекания и достижение спеченного состояния материала прежде всего зависят от заданной максимальной температуры спекания и скорости подъема температуры. Максимальная температура спекания определяется свойствами материала и требованиями к пористости изделия, а скорость подъема температуры в основном лимитируется необходимостью равномерного прогревания обжигаемого материала и исключения дефектов у готового материала. Скорость нагревания и характер газовой среды (режим обжига) устанавливают опытом с учетом физико-химических процессов, происходящих в спекаемом материале. Скорость охлаждения оказывает значительное влияние на свойства изделий.

Химическое активирование спекания. Этот вид активирования заключается во введении добавок, образующих и не образующих расплав. Критерии выбора добавок, образующих жидкую фазу, следующие:

- жидкая фаза должна иметь невысокую вязкость и хорошо смачивать частицы твердой фазы;
- количество добавки должно быть таким, чтобы общее содержание жидкой фазы при температуре применения изделия было не более 10 %.

Такие добавки ускоряют процессы при спекании в результате интенсификации массопереноса в присутствии жидкой фазы.

Добавки, не образующие с основным материалом эвтектики, подразделяют на три группы:

- 1) активирующие спекание и ускоряющие процесс рекристаллизации (TiO_2 в Al_2O_3 , Li_2O в MgO и др.);
- 2) активирующие спекание, но замедляющие процесс рекристаллизации (MgO или BeO в Al_2O_3);
- 3) замедляющие и процесс спекания, и рост зерен (CaO , CoO или CdO в Al_2O_3).

Добавки, образующие твердые растворы, ускоряют спекание, а добавки, образующие химические соединения, тормозят. Добавки первой группы образуют со спекаемой фазой твердые растворы, причем создаются точечные и электронные дефекты различного типа, ускоряющие процесс диффузии самого медленного иона. Характерным для гетеровалентных добавок является то, что они интенсивно влияют на спекание при малых концентрациях (0,1–0,5 мол. %). Это обусловлено образованием в кристаллической решетке дефектов, ускоряющих процессы диффузии. Получаемая керамика характеризуется мелкокристаллическим строением. При изовалентном замещении эффективными являются добавки в количестве 20–30 мол. %. Вероятно, в таком случае возникающие напряжения в кристаллической решетке становятся достаточными, чтобы увеличить подвижность атомов. В этих случаях микроструктура получается крупнокристаллической.

В качестве гетеровалентных добавок следует применять оксиды РЗЭ. В качестве изовалентных добавок используют оксиды элементов, расположенных в одной подгруппе, а для катионов, имеющих заряд $3+$, – также и оксиды РЗЭ. Значительный эффект во всех случаях наблюдается при использовании оксидов, катионы которых имеют большие различия в ионных радиусах, что обеспечивает возникновение в решетке основного оксида значительных напряжений, которые облегчают процессы диффузии. Дополнительным критерием вероятности образования твердых растворов замещения служит правило А. Е. Ферсмана, согласно которому замещение катионов идет по диагональным рядам Периодической системы элементов Д. И. Менделеева.

Эффективность действия добавок зависит от их концентрации. Оптимальная концентрация добавок находится в пределах растворимости и не превышает концентрации, при которой начинают появляться другие кристаллические фазы. Количество добавки влияет на рекристаллизацию. Установлено, что добавки, обладающие значительной растворимостью, усиливают рекристаллизацию оксидов при спекании; добавки, которые растворяются в количестве $<1\%$, либо слабо влияют на рекристаллизацию, либо препятствуют ее прохождению. Механизм действия микродобавок состоит в одновременном взаимодействии добавок с основным веществом на поверхности контакта и диффузией катионной добавки внутрь зерен и микрокристаллов. Последний процесс приводит к ослаблению связи между микрокристаллами и блоками мозаики, что создает благоприятные условия для зернограницного проскальзывания под действием капиллярных сил. Наконец, добавки, концентрируясь на границах зерен, могут выступать в качестве своеобразной смазки, облегчающей скольжение макрочастиц.

Тема 7. Принципы выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики: спекающие добавки для моноксидной керамики и соединений оксидов. Типы твердых растворов в некоторых оксидных системах

Чистые оксидные керамические материалы с содержанием основного оксида около 99,9% характеризуются сравнительно низким уровнем некоторых свойств, трудно регулируемой микроструктурой и практически никогда не достигают при обычном твердофазном спекании плотности, близкой к теоретической. Обычно плотность чистых оксидных материалов составляет 95 – 98% от теоретической, предел прочности при изгибе находится в пределах 100 – 200 МПа, средний размер кристаллов колеблется в интервале 10 – 100 мкм. Эти свойства зависят от свойств используемых промышленных порошков и режима спекания (температуры, времени спекания, газовой среды).

Введение разнообразных добавок позволяет придать особые заданные свойства керамическим материалам (плотность, близкую к теоретической; прозрачность; мелкокристалличность или, наоборот, крупнокристаллическое строение; высокую прочность и термостойкость и т. д. Эффект влияния вводимых добавок определяется их природой, концентрацией, степенью равномерности распределения в частицах порошка основного оксида и характером их взаимодействия.

Исследования влияния добавок на спекание, формирование микроструктуры и, следовательно, свойств оксидных материалов проводятся достаточно давно.

Для соединений оксидов так же, как и для индивидуальных оксидов, наблюдаются некоторые общие закономерности в выборе добавок, способствующих спеканию до высокой плотности и даже до полного удаления пористости. В этом случае можно считать влияние добавок на процесс удаления пористости максимальным.

Анализ литературных данных по исследованию добавок, используемых для спекания соединений оксидов, показывает одну общую особенность: практически все вводимые добавки, обеспечивающие практически полное удаление пористости, имеют возможность образовывать твердые растворы в одной из подрешеток соединения оксидов.

Определить какую добавку и в каких случаях необходимо вводить и в каком количестве для получения необходимого эффекта определяют экспериментальным путем.

Многообразие явлений, вызываемых вводимыми добавками, зависит от характера взаимодействия добавки с основным оксидом. Изменяя природу добавки и характер ее взаимодействия с матрицей, можно в широких пределах регулировать степень спекания, микроструктуру и свойства оксидных материалов.

В зависимости от характера взаимодействия с основным оксидом вводимые добавки целесообразно разделить на четыре группы:

- 1 – добавки, полностью растворимые в кристаллической решетке основного оксида;
- 2 – добавки, нерастворимые в кристаллической решетке основного оксида, а образующие жидкую фазу при спекании за счет плавления или за счет взаимодействия с основным оксидом с образованием эвтектического расплава;
- 3 – добавки, нерастворимые в кристаллической решетке основного оксида и не взаимодействующие с ним (инертные добавки);
- 4 – добавки, вступающие в химическое взаимодействие с основным оксидом с образованием нового химического соединения.

Добавки, относящиеся к первой группе и широко применяемые для повышения скорости твердофазного спекания оксидов, действуют главным образом за счет изменения концентраций вакансий в катионной или в анионной подрешетке кристалла.

Добавки второй группы ускоряют процессы спекания в результате интенсификации процессов диффузии в присутствии жидкой фазы.

Добавки третьей группы снижают роль поверхностных явлений и могут замедлять процесс спекания. Весьма интересными для керамических материалов являются добавки, не взаимодействующие с основным оксидом, вводимые в области эвтектических составов, например, в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, BeO-ZrO_2 , так как в этом случае может быть получено мелкокристаллическое строение материала из двух или более фаз, а материалы могут иметь исключительно высокие свойства.

Добавки четвертой группы могут ускорять или замедлять процесс твердофазного спекания в зависимости от вида образующегося нового соединения.

Перспективным с точки зрения управления микроструктурой и свойствами оксидной керамики является применение модифицирующих добавок, образующих твердые растворы. Экспериментальные данные, полученные разными исследователями, показывают, что использование добавок, образующих твердые растворы, настолько существенно ускоряет спекание оксидов, что процесс удаления пор опережает процесс роста кристаллов, который начинается лишь тогда, когда практически все поры удалены: в этом случае кристаллы растут беспористыми, что позволяет получать прозрачные керамические материалы. Таким образом, при спекании оксидных материалов процессы удаления пор и роста кристаллов разделены.

Процессы спекания оксидов с добавками, образующими твердые растворы, отличаются от спекания чистых оксидов, в которых рост кристаллов начинается задолго до полного удаления пор, в результате чего они оказываются внутри кристаллов, и такие материалы не могут быть получены в беспористом состоянии.

Использование добавок, образующих твердые растворы, позволяет сознательно управлять скоростью конечной стадии спекания, на которой формируется микроструктура керамики, за счет регулирования концентрации вакансий в кристаллической решетке оксидов при введении катионов, заряд которых отличается от заряда катиона основного оксида. В этом случае в зависимости от заряда катиона добавки могут возникать катионные или анионные вакансии.

Основные принципы выбора добавок для регулирования процесса удаления пористости, микроструктуры, прочности керамики, предложенные Е.С. Луниным формулируются следующим образом:

- вводимая добавка должна образовывать твердый раствор;
- катион оксида добавки и катион основного оксида должны иметь как можно большую разницу в размерах ионных радиусов;
- количество добавки, образующей неизовалентный твердый раствор, вводится в пределах 0,1 – 5% (молярные доли);
- количество добавки, образующей изовалентный твердый раствор, вводится в пределах 15 – 30% (молярные доли);
- одновременное использование добавок, образующих в одной матрице твердые растворы изовалентного и неизовалентного замещений, существенно усиливает эффект влияния добавок; количество добавок может быть таким же, как и при их введении в индивидуальном виде;
- при введении комбинированных добавок необходимо, чтобы оксиды добавок не образовывали между собой соединения: если это происходит, то следует применять такие методы их введения, которые обеспечивают образование ими с основным оксидом только твердых растворов;
- основные положения при введении добавок в индивидуальные оксиды могут быть использованы при введении добавок в соединения оксидов; в данном случае необходимо использовать такие методы введения добавок, которые обеспечивают образование ими твердого раствора в соответствующей подрешетке.

Спекающие добавки для монооксидной керамики и соединений оксидов.

Анализ литературных данных показывает, что из некоторых оксидов можно получить прозрачную керамику, вводя добавки оксидов с катионами различных по величине зарядов. Например, прозрачную керамику из оксида иттрия получают при введении в качестве добавок 0,1 – 0,8% (массовые доли) BeO, 2 – 5% (массовые доли) Eu₂O₃, 2 – 15% (молярные доли) HfO₂. Все эти добавки образуют с оксидом иттрия твердые растворы.

Например, при введении оксида гадолиния прозрачность, т.е. эффект полного удаления пор, появляется при значительных количествах добавки, равных 20 – 25% (молярные доли). При этом образуется твердый раствор изовалентного замещения с линейным увеличением параметра решетки примерно на 0,6%. Возникающие напряжения при деформации кристаллической решетки, по-видимому, приводят к возникновению вакансий обоих знаков, что значительно ускоряет процесс спекания.

Таким образом, добавка, вводимая в оксид иттрия для получения его в прозрачном виде; должна образовывать твердый раствор. Кристаллическая решетка оксида при растворении вводимой добавки находится в сильно напряженном состоянии, причем эти напряжения распределены неравномерно, так как наибольшие смещения элементов решетки имеют место вокруг замещенного иона. Наличие напряжений растяжения в кристаллической решетке обеспечивает большую подвижность атомов, что оказывает решающее влияние на процесс диффузионного спекания.

Керамику из оксида иттрия с теоретической плотностью и высокой прозрачностью получают при введении большего ассортимента добавок (ThO₂, HfO₂, ZrO₂, BeO, Al₂O₃, La₂O₃, Оксиды РЗЭ, Nd₂O₃, Eu₂O₃, Gd₂O₃, Sc₂O₃).

Комбинированные добавки, образующие одновременно твердые растворы изовалентного и ионовалентного замещения, оказались очень эффективными по своему действию на спекание, микроструктуру и прочностные свойства. При этом количество вводимых добавок обычно составляет примерно такие же значения, как и при введении в оксид иттрия в отдельности. По сравнению с чистыми оксидами иттрия и скандия введение указанных добавок приводит к существенному повышению степени спекания, микротвердости кристаллов и механической прочности. Температура спекания при этом снижается на 200°C. Материалы получаются достаточно мелкокристаллическими с равномерной кристаллизацией.

Большое количество исследований посвящено изучению влияния добавок на спекание, микроструктуру и свойства керамики из оксида алюминия. Такие исследования были проведены в 50 – 60-х годах под руководством П. П. Будникова, И. И. Китайгородского, Н. М. Павлушкина, Д. Н. Полубояринова, А. И. Леонова и ряда зарубежных исследователей: Е. Рышкевича, В. Смозерса и других.

Было изучено влияние значительного числа небольших [до 1% (массовые доли)] добавок на спекание и микроструктуру оксида алюминия. Качественно они были разделены на три группы:

- добавки, облегчающие спекание и увеличивающие рост кристаллов (TiO_2 , Ti_2O_3 , Nb_2O_5 , MnO , Cu_2O , CuO , GeO_2); наиболее способствующим рекристаллизации оксидом оказался TiO_2 ;
- добавки, слабо влияющие на процесс спекания и рост кристаллов (Ga_2O_3 , Y_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 , ThO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Co_3O_4);
- добавки, замедляющие спекание и рост кристаллов (NaF , Sb_2O_3 , CaF_2 , Kl , KC1 , KBr , K_2CO_3 , NaNO_3 , CaCO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 , SnO_2 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , V_2O_5 , SiO_2).

Было определено, что добавки MgO и MgF_2 улучшают спекание и задерживают рост кристаллов.

Результаты проведенных исследований показали положительное влияние добавок TiO_2 и MgO на спекание Al_2O_3 : TiO_2 способствует снижению температуры, MgO – уплотнению без существенного снижения температуры спекания, но ограничивает скорость роста кристаллов. Эти две модифицирующие добавки в настоящее время используются при производстве материалов из корунда в промышленном масштабе.

Кроме того, с середины XX века начались исследования по созданию принципиально нового керамического материала на основе корунда – прозрачной керамики. И в основном исследования были посвящены выбору добавок, методам их введения для создания беспористой мелкокристаллической структуры (для керамических подложек для микросхем) или беспористой достаточно крупнокристаллической структуры (для корпусов ламп высокоинтенсивных источников света).

Основной добавкой, которая применялась во всех случаях, являлся оксид магния, вводимый в количестве 0,01 – 0,25% (массовые доли). Были разработаны материалы Лукалокс (США) и Поликор (СССР), близкие по составу и технологии. Однако в последующих исследованиях предпочтение отдавали двойным добавкам, одной из которых всегда являлся MgO .

Также следует отметить, что количество вводимых добавок дополнительно к MgO не превышает 0,5% (массовые доли). Определено, что основная роль в формировании микроструктуры корундовой керамики указанных составов принадлежит MgO . Разработанные материалы на основе корунда с двойными добавками применяются в основном для подложек и трубок для высокоинтенсивных источников света.

Механизм действия добавки MgO , которая полностью изменяет характер кристаллизации корунда, пористость материала и его прочностные свойства, несмотря на многочисленные исследования, до настоящего времени полностью не выяснен. В литературе приведены совершенно противоположные мнения о механизме действия MgO на спекание и формирование микроструктуры корундовой керамики.

Типы твердых растворов в некоторых оксидных системах

Определение типа твердых растворов в оксидных системах, проведенное группой исследователей, дает возможность установить или предположить механизм влияния

добавок на процесс спекания и формирования микроструктуры, определяющей свойства керамических материалов.

Определение типа твердого раствора рассматривается на примере системы: $Y_2O_3 - HfO_2$ и $Y_2O_3 - ZrO_2$

Параметр решетки и тип твердого раствора определяют на прозрачных образцах оксидных систем по данным рентгенофазового анализа, которые показывают, что образцы исследуемой прозрачной керамики являются однофазными и сохраняют структуру оксида, однако введение добавок приводит к изменению межплоскостных расстояний. Для установления точной величины этих изменений проводят замедленную съемку ($0,5^\circ/\text{мин}$) рентгенограмм всех образцов на дифрактометре ДРОН-1 в интервале углов $2\Theta = 80 \div 85^\circ$ с внутренним эталоном NaCl. По величине межплоскостного расстояния в пределах указанных углов рассчитывают параметр решетки a по формуле, например, для кубической решетки:

$$a = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

где d – межплоскостное расстояние; h, k, l – индексы Миллера.

Анализ рентгенограмм и сравнение рассчитанных параметров решетки показал, что при увеличении количества добавок наблюдается линейное уменьшение параметра решетки Y_2O_3 , большее при введении HfO_2 , так как ионный радиус гафния меньше, чем у циркония. При содержании 20% HfO_2 или ZrO_2 .

Различие в зарядах катионов матрицы и добавки не дает возможности осуществить простое замещение. Поэтому в исследуемых оксидных системах предполагаются два возможных типа твердых растворов с образованием в кристаллической решетке структурных дефектов.

I тип – твердый раствор замещения при сохранении катионной подрешетки и одновременном внедрении кислорода в анионную подрешетку для компенсации избыточного положительного заряда.

II тип – твердый раствор замещения с образованием в подрешетке катиона матрицы катионных вакансий при сохранении анионной подрешетки.

Тип твердого раствора можно установить, сравнивая значение рентгеновской и пикнометрической плотности, определяемой экспериментально. Для оптически прозрачных образцов пикнометрическую плотность оценивают гидростатическим взвешиванием и их кажущаяся плотность практически равна теоретической. Рентгеновскую плотность $\rho_{\text{рент}}$ рассчитывают по формуле:

$$\rho_{\text{рент}} = 1,66 ZM/a^3,$$

где Z – число формульных единиц, приходящихся на элементарную ячейку; M – молекулярная масса; a – параметр решетки.

Как правило, полученные результаты свидетельствуют о хорошем совпадении экспериментальных значений плотности со значениями рентгеновской, рассчитанными, исходя из образования твердого раствора I типа. Величины плотностей твердых растворов, рассчитанные из предположения II типа, значительно ниже экспериментальных, что указывает на невозможность образования твердого раствора такого типа. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.

Образование такого типа твердого раствора свидетельствует об-отсутствии структурных вакансий в кристаллической решетке оксида иттрия при введении оксидов циркония или гафния. Эффект интенсивного удаления пористости в этих материалах до получения прозрачности наблюдается только при спекании в вакууме. Очевидно, механизм действия этих добавок связан с частичным изменением типа твердого раствора при спекании оксида иттрия при высоких температурах в вакууме.

Определение типа твердых растворов в разных оксидных системах показало, что независимо от типа образующегося твердого раствора эффект влияния оксидной добавки, растворяющейся в кристаллической решетке основного оксида или соединения, на спекание весьма значителен, что в определенной степени не согласуется с

представлениями, имеющимися в литературе. По-видимому, не имеет значения, какой тип твердого раствора образуется при введении добавки, главное – газовая среда, в которой происходит обжиг изделий.

Например, оксидные материалы с кубической кристаллической решеткой независимо от того, образуются или нет при растворении добавки структурные несовершенства, спекаются до прозрачного состояния в вакууме или кислороде. При изовалентном замещении, по-видимому, основную роль при спекании играют напряжения, возникающие при образовании твердых растворов и повышающие скорость диффузионных процессов при спекании.

Таким образом, при образовании твердого раствора в анизотропных оксидных материалах размеры кристаллов уменьшаются и из-за неравномерного изменения параметра решетки кристаллы приобретают изометричную форму.

Некоторые принципы введения добавок, обеспечивающие их равномерное распределение в оксидах.

Добавки, образующие твердый раствор с основным оксидом, необходимо равномерно распределять по объему материала. Это создает наилучший эффект уплотнения керамики. Наибольшая прозрачность керамики также достигается при равномерном распределении добавки, что подтверждают результаты локального рентгеноспектрального анализа. При этом равномерное распределение добавки наблюдается в образцах, спеченных как при небольших, так и при длительных выдержках, что свидетельствует о достижении равномерности уже на стадии синтеза порошка.

Равномерное распределение компонентов можно достичь при совместном осаждении, когда осаждаемые малорастворимые соединения образуют твердые растворы, а не механические смеси. Это обеспечивает равномерное распределение в порошке твердого раствора и после прокаливания.

Кроме того, достаточно хороший результат можно получить при измельчении свежеполученного малорастворимого соединения (например, гидроксида или оксалата) в растворе соли вводимого элемента при $pH = 2 - 3$.

Введение добавок в соединения оксидов имеет некоторые особенности. Как было указано выше, в соединения оксидов следует вводить добавки, которые образуют твердый раствор в какой-либо подрешетке или растворяются одинаково хорошо в обеих подрешетках. В последнем случае можно с успехом использовать совместное осаждение всех компонентов одновременно, так как в данных условиях образуется монофазная система и, исходя из кристаллохимических принципов, добавка обычно распределяется в обеих подрешетках равномерно.

В тех случаях, когда добавка растворяется лишь в одной подрешетке соединения, одновременное осаждение всех компонентов может приводить при прокаливании осажденных порошков к взаимодействию добавки с другим оксидом и образованию нового соединения. Это изменяет соотношение оксидов основного соединения, нарушает стехиометрию и формирует многофазную систему. Эффект влияния добавки может быть совершенно иным, чем в случае растворения в соответствующей подрешетке соединения.

Для того чтобы добавка растворялась в синтезируемом соединении, ее следует вводить через раствор соли, в котором необходимо дезагрегировать твердый раствор осажденных малорастворимых соединений. При таком способе добавка растворяется в соединении оксидов в процессе разложения промежуточных соединений; при этом соль должна разлагаться в интервале температур разложения промежуточного соединения.

В последние годы разработаны керамические материалы, характеризующиеся высокими прочностными свойствами, содержащие частично стабилизированный диоксид циркония. Для таких материалов (в системе $Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3$) наиболее важным является равномерное распределение всех компонентов, в том числе добавки Y_2O_3 , которая должна раствориться в диоксиде циркония. Это достигается введением добавки через раствор соли иттрия при измельчении в нем осажденных гидроксидов алюминия и

циркония. В этом случае практически весь оксид иттрия входит в решетку диоксида циркония. При одновременном осаждении всех компонентов из раствора с последующим переводом в оксиды образуется иттрий-алюминиевый гранат, что приводит к уменьшению количества оксида иттрия, входящего в решетку диоксида циркония, и снижению прочности керамики.

Таким образом, степень спекания оксидных керамических материалов повышается при введении модифицирующих добавок, образующих с основным оксидом твердые растворы. Действие таких добавок основано на образовании в кристаллической решетке структурных несовершенств в виде вакансий (когда катион оксида добавки имеет другой заряд, чем катион оксида матрицы) или на создании в решетке значительных напряжений, которые существенно увеличивают подвижность элементов кристаллической решетки (когда катион оксида добавки имеет тот же заряд, что и катион оксида матрицы).

Эффективное влияние на спекание оказывают модифицирующие добавки в оксиды. Основные положения этих принципов: добавка должна образовывать твердый раствор; радиус катиона оксида добавки должен как можно больше отличаться от радиуса катиона оксида матрицы; добавки, вводимые в соединения оксидов, должны образовывать твердые растворы с каждым оксидом, составляющим соединение; эффект влияния добавок усиливается, если применять комбинированные добавки одновременно изовалентного и иновалентного замещения.

Наиболее эффективное влияние на спекание оказывают модифицирующие добавки, образующие твердые растворы с основным оксидом, при равномерном распределении по объему частиц исходного порошка. Это может быть достигнуто либо при совместном осаждении, либо при введении добавки в виде растворимой соли при измельчении осажденного соединения в растворе соли катиона оксида добавки. При этом необходимо, чтобы соль разлагалась в интервале температур разложения промежуточного соединения.

Основная роль при спекании оксидных порошков с добавками, образующими твердые растворы, принадлежит структурным дефектам, возникающим в результате растворения добавок в кристаллической решетке матрицы, а технология подготовки шихты должна обеспечивать высокую дисперсность порошков при равномерном распределении компонентов. В этом случае на всех стадиях спекания наблюдается высокая активность системы к удалению пор.

Тема 8. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах: общие сведения о строении границ и процессах рекристаллизации в оксидных керамиках; процессы рекристаллизации в корундовой керамике. Особенности рекристаллизации в чистых оксидах и в системах с добавками, образующими твердые растворы

Общие сведения о строении границ и процессах рекристаллизации в оксидных керамиках

Важной задачей при изготовлении оксидной керамики является формирование такой микроструктуры, которая придаст материалу оптимальные свойства. Такая микроструктура, как правило, должна состоять из одинаковых по форме кристаллов минимального и одинакового размера.

Строение исходного порошка оксида, вид модифицирующей добавки, количество и уровень ее распределения, режим спекания будут определять микроструктуру полученных оксидных керамических материалов. Керамические материалы в силу своего несовершенного строения всегда термодинамически нестабильны. Микроструктура керамики в процессе службы при повышенных температурах с течением времени может претерпевать существенные изменения, что приводит к ухудшению многих свойств, в первую очередь механических. В керамических материалах, применяемых при повышенных температурах, необходимо формировать такие микроструктуры, которые были бы стабильны даже при температурах, превышающих температуру обжига керамики.

Большинство керамических материалов применяется при температурах значительно более низких, чем те, при которых происходило формирование их микроструктуры. Поэтому в этих условиях диффузионные процессы, изменяющие микроструктуру, проходят очень медленно, и не приводят к существенным изменениям в строении материалов и свойствах. Для подобных материалов решающим является формирование в процессе спекания таких микроструктур, которые позволяют получать оптимальные свойства керамики.

В поликристаллическом материале существуют внутренние границы, разделяющие соседние кристаллы. Эти внутренние границы являются или границами между кристаллами одной и той же фазы, или межфазными границами. В любом случае границу можно рассматривать как область или зону несовершенного контакта (нарушение непрерывности микроструктуры).

В связи с тем, что границы представляют собой участки с более высокой энергией, существует движущая сила, которая стремится уменьшить поверхность границ и соответственно вызвать их движение.

Самыми типичными для межкуристаллических и межфазных границ являются большеугольные границы. Обычно предполагается, что ширина границы приближается к атомным размерам, поскольку в этом случае число обладающих повышенной энергией атомов "аморфизированной" межкуристаллической прослойки ограничивается до минимума. Такая граница содержит относительно большие промежутки между атомами; считается, что они являются причиной более быстрой диффузии по границам кристаллов. Такая граница служит также местом для "внутренней адсорбции" атомов примесей.

Особый случай большеугольной границы представляет собой двойниковая граница. Атомы, расположенные в плоскости двойниковой границы, когерентны с каждым из прилегающих кристаллов, причем расстояния от этих атомов до первых ближайших соседей остаются неизменными вдоль всей границы. Несогласованность в расположении имеется только по отношению ко вторым и более далеким соседям.

Между разными фазами также могут возникать когерентные границы. Так же как и в двойниковых границах, когерентности между фазами благоприятствуют определенные кристаллографические ориентировки, при которых атомы вдоль границ принадлежат в равной мере обоим соседним фазам. Образование этих границ играет важную роль в механизмах дисперсного упрочнения.

Примерами двойниковых границ в керамических материалах являются границы между кристаллами в оптически прозрачных материалах и между разными фазами в высокопрочных конструкционных материалах, например, в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Наличие таких границ обеспечивает оптическую прозрачность в поликристаллических материалах и чрезвычайно высокий предел прочности при изгибе (до 1000 МПа и более) в некоторых конструкционных оксидных материалах.

Двойниковые и когерентные межфазные границы с малой энергией приводят к образованию весьма устойчивых микроструктур. Кроме того, замечено, что энергия границ между двумя неодинаковыми твердыми фазами обычно ниже, чем между двумя кристаллами одной фазы.

При спекании или эксплуатации керамических материалов при высоких температурах происходит рост кристаллов. Движущая сила такого роста – уменьшение свободной энергии при переходе атомов через границу раздела с выпуклой стороны на вогнутую, где атомы приобретают большее число соседей на равновесных межатомных расстояниях. В результате этого границы движутся по направлению к своему центру кривизны и большие кристаллы увеличиваются за счет кристаллов меньших размеров. В итоге общая площадь границ в единице объема уменьшается.

Рост кристаллов можно представить как геометрические изменения, которые можно свести к трем основным принципам:

- границы кристаллов имеют поверхностное натяжение, что приводит к образованию трехмерной структуры;

- поверхностное натяжение всех границ почти одинаково: границы расходятся под углом 120° от линии пересечения трех плоскостей. Граничные контакты идут от одной контактной точки трех границ к другой; при этом граница кристалла может искривляться. Под действием поверхностного натяжения границы мигрируют к центрам их кривизны;

- включения вторичной фазы или поры, содержащиеся на границах кристаллов, препятствуют их передвижению.

При спекании керамических оксидных материалов рост кристаллов обычно начинается при достижении пористости 5 – 10%. Например, интенсивный рост кристаллов при спекании MgO начинается при открытой пористости примерно 10%, при спекании Al_2O_3 4 – 5%, Y_2O_3 3 – 4%. Движущая сила роста кристаллов пропорциональна поверхности энергии, поэтому у разных оксидов этот процесс может начинаться при разной открытой пористости. Изучение кинетики роста при спекании керамических материалов показывает, что этот процесс достаточно точно описывается уравнением $D = K\tau^n$, где K – константа скорости процесса, зависящая от температуры. По данным исследователей процессов спекания, экспериментально полученные значения показателя n в основном равны или близки $1/3$.

При исследовании кинетики рекристаллизации *корундовой керамики* установлено, что рост кристаллов при постоянной температуре изменяется пропорционально $\tau^{0.5}$. Скорость роста кристаллов G описывается уравнением $G = K_0/D \exp [-Q_p / (RT)]$.

Величина энергии активации роста кристаллов корунда составляет 505 кДж/моль, что практически совпадает с ранее полученным значением активации спекания (496 кДж/моль). Энергия активации самодиффузии в Al_2O_3 составляет 460 – 480 кДж/моль.

Например, при изучении кинетики спекания и роста кристаллов MgO установлено, что энергия активации роста кристаллов равна 260 кДж/моль, а энергия активации спекания, вычисленная по усадке, составляет 230 – 280 кДж/моль. Близкие значения энергий активации спекания и роста кристаллов установлены также и для BeO.

Таким образом, рост кристаллов представляет собой сложный диффузионный процесс, на который влияют различные факторы. Близость значений энергий активации спекания и роста кристаллов у чистых оксидных материалов свидетельствует о том, что эти процессы на предельной стадии (т.е. на той стадии, когда энергия границы оказывается достаточной, чтобы преодолеть тормозящее действие пор) проходят одновременно. Количество и размер пор должны достигать к этому времени определенной минимальной величины.

В результате рекристаллизации кристаллы обычно захватывают достаточно большое количество пор. Границы кристаллов от этих пор удаляются быстрее, чем поры повакансионно выходят на границу. Поэтому часть пор, захваченных кристаллами, остается в их объеме и не удаляется даже при длительных выдержках.

Для таких систем характерны два процесса, связанных со стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии:

- коалесценция пор, сопровождающаяся уменьшением их суммарной поверхности при неизменном объеме, т.е. неизменной пикнометрической плотности (внутреннее спекание);
- залечивание отдельных пор, сопровождающееся увеличением пикнометрической плотности пористого тела (внешнее спекание).

Данные процессы термодинамически целесообразны в равной степени, однако практически, в связи с особенностями реального распределения стоков вакансий, один из процессов может быть преобладающим. Если среднее расстояние между границами раздела, являющимися возможными стоками вакансий, значительно больше среднего расстояния между порами, то в пористом теле могут одновременно существовать как области, где преимущественно происходит коалесценция, так и области, где поры залечиваются, растворяясь повакансионно в границах-стоках.

Из диффузионной теории коалесценции следует, что средний размер пор R при изотермическом спекании растет, подчиняясь зависимости $R \sim \tau^{1/3}$. При этом суммарная поверхность пор убывает, а суммарный объем пор остается неизменным. Однако возможно и

уменьшение суммарного объема за счет пор, расположенных либо на границах-стоках вакансий, либо в непосредственной близости от них. Увеличение среднего размера пор происходит вследствие слияния мелких пор с более крупными, для которых мелкие являются стоками вакансий. Энергетически это целесообразно, так как способствует уменьшению поверхностной энергии. Критический размер пор, выше которого поры увеличиваются в размере, а ниже поглощаются, для оксидных материалов при 2000 К составляет 10^{-5} см.

Для оксидных керамических материалов, предназначенных для эксплуатации при высоких температурах, важное значение, как отмечалось, имеет стабильность получаемой заранее заданной микроструктуры при длительном нагревании.

Процессы рекристаллизации в корундовой керамике.

Термическая обработка корундовой керамики с относительной плотностью 96,6% и средним размером кристаллов примерно 25 мкм при 1300°C в течение 500, 1000 и даже 2000 ч практически не приводит к заметному изменению микроструктуры, что указывает на весьма малую скорость диффузионных процессов при этих температурах. Плотность и прочность керамики практически не изменяются.

Длительная термообработка при 1700°C и выше приводит к существенному перерождению микроструктуры: происходит интенсивный рост кристаллов, при этом их форма из вытянутой становится близкой к изометричной. Например, после нагрева керамики при 1900°C в течение 10 ч размеры кристаллов увеличиваются до 400 мкм.

В керамике из Al₂O₃ с добавкой 0,5% MgO также наблюдается значительный рост кристаллов, однако по размеру они остаются меньше, чем в керамике без добавок. Кинетика роста кристаллов корундовой керамики также описывается уравнением $D = Kt^n$, где $n = 0,29 \div 0,3$ для чистого корунда и корунда с добавкой.

Средний размер кристаллов из чистого оксида алюминия с относительной плотностью 94,5% и открытой пористостью 3,0% при более длительных нагревах изменялся линейно в зависимости от продолжительности нагрева при разных температурах. Кинетика роста кристаллов описывается уравнением $D = Kt^n$. Абсолютная мгновенная скорость рекристаллизации корунда обратно пропорциональна квадрату размера растущего кристалла и описывается уравнением:

$$dD/dt = A/D^2.$$

Энергия активации роста кристаллов при старении составила 420 кДж/моль, что близко к энергии активации спекания корунда (476 и 494 кДж/моль), полученной разными авторами публикаций. Энергия активации роста кристаллов при спекании составила 502 кДж/моль.

Прочность корундовой керамики после высокотемпературного старения изменяется в большей степени, чем при длительных нагревах до 1700°C, что обусловлено ростом кристаллов и изменением состояния поверхности. Предел прочности при изгибе корундовой керамики после нагрева в вакууме, например, при 1900°C в течение 10 ч снижается примерно в 4 раза, при этом размер кристаллов увеличивается в 6 раз (от 20 до 120 мкм), а плотность практически не изменяется. Прочность в основном определяется размером кристаллов независимо от того, при каких условиях старения он достигается. Данная зависимость описывается уравнением $\sigma_{изг} = 168 - 0,8D$.

Аналогичные исследования проведены для диоксида циркония, оксидов иттрия и скандия, оксида кальция, алюмомагнезиальной шпинели и др.

Для этих материалов получены аналогичные зависимости изменения характера микроструктуры, роста кристаллов, прочности от размера кристаллов. Достаточно высокую стабильность микроструктуры при термическом старении показывает керамика из оксидов иттрия и скандия, однако их прочностные характеристики, как и для других видов керамики, существенно снижаются. Образцы из высокодисперсных порошков с малой степенью агрегации частиц из этих оксидов без добавок спекаются при температурах более низких, чем из промышленных порошков, но подвержены более существенному росту кристаллов при высокотемпературных нагревах. Кроме того, установлено, что при старении рост кристаллов происходит с меньшей скоростью, чем в керамике при спекании, по-видимому, за счет изменения

состояния границ кристаллов, их дефектности и других причин при охлаждении керамики и затем ее дополнительном нагреве.

Таким образом, исходя из анализа изменения микроструктуры керамических оксидных материалов при спекании и термическом старении, установлено, что на основе чистых оксидов практически обычным спеканием нельзя получить керамику с плотностью, близкой к теоретической, заданной микроструктурой и высоким уровнем свойств. Применение высоких температур спекания и длительной выдержки не дает возможности полностью удалить поры; к тому же такие условия спекания приводят к росту кристаллов и снижению в первую очередь механических характеристик;

Общий вывод, который можно сделать из анализа установленных процессов рекристаллизации в чистых оксидных материалах при спекании и термическом старении (продолжающемся спекании) заключается в том, что у всех керамических материалов в довольно значительной степени растут кристаллы, особенно интенсивно при высоких температурах. Сформированные в процессе спекания микроструктуры чистых оксидных материалов являются нестабильными и при длительных высокотемпературных нагревах могут существенно перерождаться, приводя к изменению свойств керамики.

Особенности рекристаллизации в чистых оксидах и в системах с добавками, образующими твердые растворы.

Большая по величине энергия границ кристаллов приводит к интенсивной рекристаллизации чистых оксидных материалов при спекании и термическом старении. Как показали исследования, в большинстве случаев энергия активации роста кристаллов или меньше или близка к энергии активации спекания.

Анализ зависимости мгновенной относительной скорости роста кристаллов чистых оксидных материалов от времени показал, что эта скорость не зависит от типа оксида, размера кристаллов, температуры, вида процесса (спекание или термическое старение), а только обратно пропорциональна длительности процесса. Исследования роста кристаллов различных оксидов в порошках при прокаливании разных соединений было установлено, что мгновенная относительная скорость роста кристаллов MgO , CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , ThO_2 зависит только от продолжительности прокаливания и не зависит ни от вида материала, ни от температуры прокаливания.

Эта зависимость позволяет объяснить, почему в процессе роста кристаллов микроструктура в целом остается относительно равнокристаллической, т. е. ее относительная равномерность строения не изменяется. В процессе роста кристаллы увеличиваются в каждый момент времени на одинаковую относительную величину. И считается, что механизм процесса роста кристаллов оксидов во всех случаях одинаков и на начальных стадиях роста определяется передвижением границ кристаллов к центру своей кривизны, т.е. крупные кристаллы растут за счет более мелких. В крупнокристаллических структурах этот процесс, по-видимому, сочетается с диффузионной переориентировкой кристаллов, достигающих определенного минимального размера, который, очевидно, определяется размерами соседних кристаллов. Переориентировка кристалла осуществляется до геометрического совпадения кристаллических решеток с каким-либо соседним кристаллом, в результате чего происходят исчезновение границы и объединение крупного кристалла с более мелким. Такой механизм роста кристаллов объясняет тот факт, что в крупнокристаллических структурах практически отсутствуют кристаллы с размерами близкими к нулю.

Одной из наиболее реальных возможностей существенного изменения микроструктуры (размера кристаллов, распределения пористости и ее величины) является введение добавок, образующих с основным оксидом твердые растворы. Ионные радиусы катионов основного оксида и вводимой примеси практически никогда не совпадают по размерам, поэтому при образовании твердых растворов наблюдается изменение параметра решетки, знак которого зависит от соотношения размеров ионов катиона основного оксида и катиона вводимой добавки. Если размер катиона вводимой добавки меньше, чем у катиона матрицы, то параметр решетки уменьшается, при обратном соотношении параметр решетки матрицы увеличивается.

Таким образом, при введении добавки, образующей твердый раствор, кристаллическая решетка основного оксида находится в напряженном состоянии: с одной стороны, в результате растворения добавки, так как изменяется параметр решетки, с другой стороны, в результате структурных несовершенств, возникающих за счет разной степени окисленности элементов матрицы и добавки, что также приводит к искажению кристаллической решетки в областях возникновения вакансий.

Искажения кристаллической решетки за счет образования твердых растворов создают напряжения, которые могут существенно влиять на микроструктуру, микротвердость, прочность керамики и другие свойства.

Для оксидов, имеющих кубическую кристаллическую решетку, по экспериментальным данным четко установлено, что степень роста кристаллов в керамических материалах зависит от знака изменения параметра решетки основного оксида. Определены зависимости изменения параметра решетки и размера кристаллов Y_2O_3 от вида и концентрации вводимой добавки. Если параметр решетки при введении добавки уменьшается, то размер кристаллов по сравнению с чистым оксидом также понижается, и наоборот: при увеличении параметра решетки твердого раствора наблюдается значительный рост кристаллов. Микроструктура керамики на основе Y_2O_3 с добавками HfO_2 и Gd_2O_3 , существенно различается по размеру кристаллов.

Установленное явление, по-видимому, обусловлено изменением состояния атомов на поверхности кристаллов. Изменение параметра решетки приводит либо к уменьшению, либо к увеличению энергии перехода атомов через границу кристаллов.

Такая закономерность характерна и для других оксидов, имеющих кубическую кристаллическую решетку. Так, при введении Y_2O_3 в Sc_2O_3 в количестве, например, 40% (молярные доли), параметр решетки увеличивается с 0,985 до 1,015 нм, при этом размер кристаллов твердого раствора изменяется от 25 до 120 мкм.

У керамики из ZrO_2 наблюдается такая же картина. Введение в ZrO_2 в качестве стабилизирующей добавки CaO ($r_{Ca^{2+}} = 0,106$ нм) в количестве 10% (молярные доли) приводит к росту кристаллов при спекании до 40 – 50 мкм, а при введении Y_2O_3 , у которого радиус катиона составляет 0,097 нм, при тех же условиях спекания размер кристаллов керамики 10 – 15 мкм.

Добавка даже небольшого количества [до 0,2% (атомные доли)] Sc_2O_3 к MgO ($r_{Mg^{2+}} = 0,074$ нм, $r_{Sc^{3+}} = 0,083$ нм) приводит к увеличению размера кристаллов с 10 до 20 мкм.

Подобные зависимости установлены для соединений оксидов $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, $3Gd_2O_3 \cdot 5Ga_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3$. Введение в гранаты 0,5 – 1% (массовые доли) ZrO_2 и HfO_2 , уменьшающих их параметр решетки, приводит к получению мелкокристаллического строения в керамике. Введение в иттрий-алюминиевый гранат 20 – 30% (молярные доли) Sc_2O_3 и в гадолиний-галлиевый гранат 20 – 40% (молярные доли) Tu_2O_3 существенно увеличивает размер кристаллов твердого раствора.

Таким образом, во всех случаях для оксидов и их соединений при введении добавок, образующих твердые растворы, наблюдается совершенно определенная микроструктура с точки зрения размера кристаллов, которая зависит от знака изменения параметра кристаллической решетки. Это дает возможность качественно предсказывать характер микроструктуры новых материалов, получаемых на основе этого принципа.

Еще большие возможности регулирования степени спекания, микроструктуры и свойств дает комплексная добавка двух оксидов, один из которых образует твердый раствор изовалентного замещения, а другой — иновалентного. В этом случае можно добиваться очень сильного изменения параметра решетки, что позволяет получать мелкокристаллические материалы с равномерной микроструктурой. Примером такого материала является прозрачная керамика на основе Y_2O_3 с совместной добавкой Sc_2O_3 и HfO_2 . Параметр решетки Y_2O_3 с добавкой уменьшается на 4% по сравнению с чистым Y_2O_3 . Совместная добавка изменяет не только микроструктуру, но и микротвердость кристаллов и в целом прочность керамики. Прочность керамики состава $0,77Y_2O_3 \cdot 0,2Sc_2O_3 \cdot 0,03HfO_2$ в 3 раза выше, чем у чистого Y_2O_3 , и примерно в 2 раза выше, чем у прозрачного материала только с добавкой 5% HfO_2 .

Комплексные добавки создают благоприятные условия для удаления пористости до начала процесса роста кристаллов, и получение прозрачного материала облегчается.

В настоящее время для получения новых конструкционных материалов широко применяют композиции, в которых регулирование спекания, микроструктуры и свойств достигается добавками, равномерно диспергированными в основной матрице и ограничивающими рост кристаллов основного оксида. В сочетании с получением малорастворимых соединений распылением концентрированных растворов в осадитель, что дает высокодисперсные неагрегированные порошки, можно получать оригинальную структуру керамики, которая состоит не из обычных ограненных кристаллов, а представляет собой плотный сросток частиц округлой и слегка вытянутой формы. Такая микроструктура характерна для высокопрочных материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ для составов, близких к эвтектическим, и при введении в качестве стабилизирующей добавки ZrO_2 (Y_2O_3 , Sc_2O_3 и др.) в количествах, не обеспечивающих полной стабилизации. Эта микроструктура устойчива к рекристаллизации, так как материалы относятся по составу к эвтектическим и образуют особую структуру. Подобное строение наблюдалось также у керамических материалов из частично стабилизированного ZrO_2 , изготовленных из порошков, состоящих из частиц округлой формы размерами 0,1 – 0,5 мкм.

Закономерности роста кристаллов для керамических оксидных материалов с модифицирующими добавками, образующими твердый раствор, справедливы только в том случае, если они изготавливаются из высокодисперсных порошков с размером агрегатов менее 1 мкм и с равномерным распределением добавки по объему частиц.

Следовательно, при использовании модифицирующих добавок одной из важнейших проблем является технология порошков с заданными свойствами. **ВЫВОДЫ**

Возможности регулирования микроструктуры чистых оксидных материалов ограничены, так как при спекании, как правило, наблюдается мало контролируемый процесс роста кристаллов, который всегда имеет место. Энергия активации роста кристаллов при спекании (или термическом старении) чистых оксидов близка или меньше энергии активации спекания, поэтому процессы удаления пористости на последней стадии спекания и роста кристаллов проходят одновременно. При росте кристаллов происходит захват пор и плотность керамики из чистых оксидов не достигает теоретического значения. При термическом старении микроструктура керамики существенно перерождается.

Относительная мгновенная скорость роста кристаллов определяется только временем и не зависит ни от каких других факторов, что позволяет объяснить сохранение относительно равнокристаллической микроструктуры в процессе роста кристаллов, при котором они увеличиваются в каждый момент времени на одинаковую относительную величину. Поэтому, чтобы получить высокоплотную керамику с равнокристаллической микроструктурой, которая характеризуется наиболее высокими свойствами, необходимо использовать для ее изготовления порошки с одинаковым и минимальным размером агрегатов. В этом случае керамика при полном спекании получается всегда равнокристаллической независимо от температурного режима обжига.

Предполагается, что в крупнокристаллических материалах при росте кристаллов действуют два механизма: поглощение более крупными менее крупных кристаллов и после достижения последними определенного размера объединение кристаллов в результате их переориентации до геометрического совпадения кристаллических решеток и исчезновения границ между ними.

Большие возможности в регулировании микроструктуры керамических материалов при спекании обеспечивают добавки, которые образуют с основным оксидом твердые растворы. Для кристаллов с кубической кристаллической решеткой установлена качественная зависимость влияния на их рост изменения параметра решетки. Если при введении добавки параметр решетки основного оксида уменьшается, то при прочих равных условиях керамика получается мелкокристаллической и, наоборот, при увеличении параметра решетки керамика всегда приобретает крупнокристаллическое строение.

Установленная закономерность позволяет конструировать составы керамических материалов с заранее заданной микроструктурой и, следовательно, свойствами.

Тема 9. Технологии оптической керамики: реактивное и неактивное спекание. Требования к порошкам, используемым при изготовлении оптической керамики

Керамические материалы, обладающие оптическими свойствами, впервые были получены и исследованы в 50-х годах XX век, например, иттрий-алюминиевый и другие синтетические гранаты. Получение лазерной генерации на монокристаллах иттрий-алюминиевого (YAG), иттрий-гадолиниевого (YGG) и гадолиний-галлиевого (GGG) гранатов, легированных неодимом, дало мощный толчок для исследований, посвященных как синтезу гранатов, так и изучению характеристик полученных материалов. Было установлено, что керамические активные среды не уступают монокристаллам по уровню мощности генерируемого лазерного излучения, что привело к значительному росту числа исследований, посвященных поликристаллическим оптически прозрачным материалам. Интерес к данному типу материалов обусловлен оптимальным сочетанием их физико-химических, механических и теплофизических свойств.

Наиболее важной задачей технологии керамических оптических материалов является получение высокоплотных изделий (с плотностью, близкой к теоретической), характеризующихся необходимым набором теплофизических, физических, оптических, механических и других свойств.

Поликристаллическая технология изготовления керамики позволяет получать образцы большого размера и различной геометрии без потери оптической однородности, а также с повышенной, по сравнению с монокристаллами, концентрацией легирующих примесей при более однородном распределении их по объему. Это расширяет возможности проектирования и создания лазерных элементов на основе керамических материалов.

Существуют два наиболее распространенных подхода к изготовлению керамики:

1. Твердофазное спекание (рисунок 1), заключающееся в длительном смешении исходных оксидов (преимущественно коммерческих) в стехиометрическом соотношении с последующим формованием и спеканием заготовок.

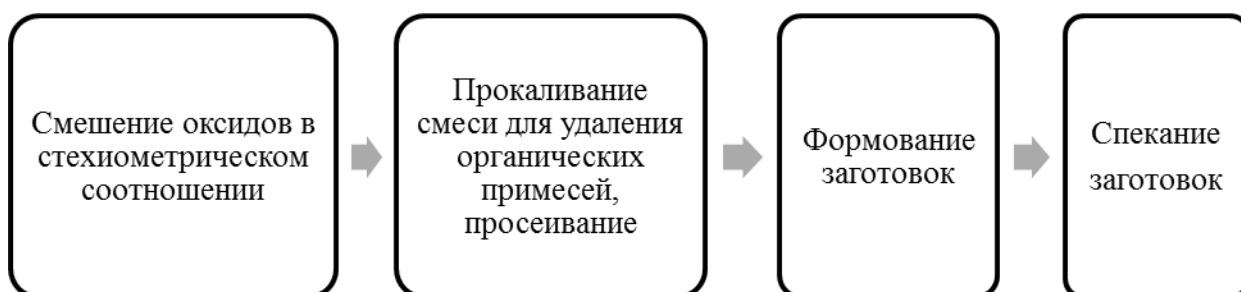


Рисунок 1 – Общая схема получения оптической керамики методом твердофазного синтеза

2. Формование и спекание заготовок из высокодисперсных порошков, полученных методами химического соосаждения, золь-гель технологии и др., представляющих собой материал с уже сформированной структурой граната (рисунок 2).

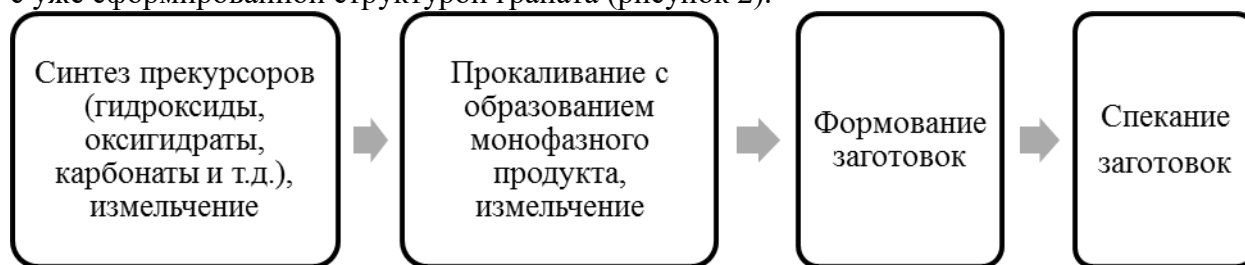


Рисунок 2 – Общая схема получения оптической керамики методами соосаждения и золь-гель технологии

Спекание — это процесс уплотнения и упрочнения пористых порошковых изделий под влиянием термической обработки, который сопровождается увеличением плотности и усадки, уменьшением пористости, изменением механических и физико-химических характеристик материала и приближением их к характеристикам компактного материала. При нагревании в сформованных заготовках могут происходить очень разнообразные процессы. На начальных стадиях: удаление механически и химически связанной воды; выгорание органических веществ; термическое разложение кристаллических соединений (карбонатов, сульфатов) с выделением газов и паров; линейное (объемное) расширение; другие структурообразования, интенсифицирующие процесс.

На последующих стадиях происходят твердофазные химические реакции, взаимные растворения компонентов с образованием новых фаз, плавления отдельных составляющих, полиморфные превращения, концентрация внутренних напряжений и т. п. Поэтому спекание можно определить как физико-химический процесс и как технологическую операцию. Ход процесса монокомпонентных систем в значительной мере определяется характером диаграмм состояния.

Отформованная заготовка перед спеканием представляет собой рыхлую, сильно неравновесную систему, причины которой весьма разнообразны. До спекания в изделиях имеются концентрационная неоднородность, дефекты кристаллической решетки, структурно обособленные частицы, развитая система межзеренных границ, совокупности трех- и двухмерных макродефектов, несовершенств контактов между частицами и т. д. С этих позиций спекание можно определить как кинетический процесс освобождения дисперсной системы от указанных дефектов. Это типичный случай релаксационного процесса, само протекание которого обусловлено стремлением системы к равновесному (с меньшей энергией) состоянию.

Помимо собственно спекания в материале параллельно протекают процессы рекристаллизации, гетеродиффузии, заключающиеся в образовании и миграции межзеренных границ, формирующих структуру изделий. Они тоже приближают систему к равновесию, но не сопровождаются уплотнением и усадкой. Образование новых фаз не является общими признаками спекания.

Движущая сила спекания — избыточная поверхностная энергия системы, проявляющаяся в поверхностном натяжении, стремящемся сократить свободные поверхности. Механизмы переноса вещества могут быть разными: вязкое течение, объемная и поверхностная диффузия, пластическая деформация, испарение — конденсация. С атомистической точки зрения перенос вещества при спекании определяется различиями в значении давлений и изменений свободной энергии на поверхностях с разной кривизной. Влияние усиливается, когда радиусы кривизны меньше нескольких микрометров. При спекании велика роль дефектов структуры и примесей. Это является одной из главных причин того, что керамическая технология базируется на дисперсных материалах с небольшими размерами частиц. Получение керамики из химически чистых исходных материалов осложняется, так как спекание затрудняется и сохраняется значительная пористость.

Температура спекания на 200 – 300°С (К) выше, чем температура предварительного обжига шихты. Изотермическая выдержка создает условия для прохождения процессов в материалах и устранения неравномерностей распределения температуры. Процессы спекания порошковых систем изучены недостаточно. Удовлетворительно исследованы только механизмы спекания металлов и простых кристаллических соединений (Cu, Ni, Ag, Au, Al₂O₃ и др.). Теория формирования микроструктуры спекаемых многокомпонентных систем практически не разработана. Но ряд наблюдаемых в таких системах явлений с достаточной точностью может быть объяснен с позиций соответствующих теорий для металлов и сплавов.

Оценку спекания проводят с помощью различных показателей: кажущаяся плотность, пористость, усадка, изменение массы и др.

Процесс спекания условно разбивают на три стадии.

Начальная стадия. Заготовки, поступающие на спекание, имеют большую пористость. Даже понятие «пора» здесь не совсем уместно, так как все поры представляют собой систему

сообщающихся сосудов. Контактных на атомном уровне мало, основная площадь их состоит из микропор, пустот, трещин, остатков жидкой фазы. С повышением температуры происходит интенсивное нарастание контактов, сближение частиц и значительная усадка, но механическая прочность увеличивается мало. Поры препятствуют перемещению границ между частицами и они еще не являются границами зерен. Общая пористость изменяется в основном за счет открытых пор. Очевидно, при таком соприкосновении частиц большое значение приобретают ван-дер-ваальсовы силы; уплотнение происходит в результате скольжения частиц остаточными напряжениями после прессования, а также, что наиболее вероятно, силами поверхностного натяжения, значение которых существенно для малых пор и частиц (<10 мкм) и эквивалентно капиллярному давлению. Возможен здесь и механизм поверхностной диффузии. Движущие силы создаются в основном избыточной поверхностной энергией в системе.

Возможен и принципиально отличный механизм спекания на начальной стадии, предложенный Бальшиным и Джонсоном: высокая пористость прессовки обеспечивает значительную подвижность частиц, которые под влиянием капиллярных сил скользят по формирующимся границам зерен. Это обуславливает высокую скорость усадки до момента, когда будет достигнута плотная упаковка частиц. Скорость уплотнения может быть существенно повышена увеличением активности порошка, например, в результате наклепа при длительном измельчении в мельницах, когда возрастает число вакансий и других дефектов. Влияет на это и степень предварительного обжига шихты. Начальная стадия спекания наименее изучена, поэтому изложенные механизмы не имеют достаточных экспериментальных доказательств, однако они весьма вероятны.

Промежуточная стадия характерна припеканием частиц в зонах контактов, которые начинают уплотняться. Образуется сетка зерен. Поры, имеющие вид сообщающихся каналов, постепенно уменьшаются и образуют изолированные области, которые могут размещаться как по границам зерен, так и внутри их. С увеличением плотности растет и механическая прочность материала. На припекание оксидов оказывает влияние состав газовой среды. Восстановительная атмосфера предпочтительнее, так как на поверхности вещества могут оказаться атомы металлов, которые, как правило, имеют больший коэффициент диффузии и ускоряют спекание. Оксид хрома в обычной воздушной среде вообще не спекается, а в восстановительной среде или вакууме спекается хорошо.

Результирующая сил, действующих на любую поверхность частиц, направлена внутрь зерна и всегда обладает тенденцией к сокращению поверхности. Движущая сила тем больше, чем больше поверхностная энергия, значение на которой растет с увеличением кривизны поверхности, т. е. с уменьшением радиуса ($1/R$ – кривизна). Термодинамически обоснован перенос вещества из зон с меньшей кривизной в зоны с большей. При спекании порошков зонами с большей кривизной являются места контактов частиц, поэтому за счет их уменьшается пористость и общая поверхность. На промежуточной стадии перенос вещества может осуществляться всеми механизмами, но только вязкое пластическое течение и объемная диффузия обеспечивают усадку материала. Поверхностная диффузия и перенос через газовую среду не являются спеканием.

Конечная стадия характеризуется ликвидацией отдельных пор и дефектов решетки в результате уменьшения свободной поверхности. В результате происходит залечивание пор; коалесценция пор, приводящая к уменьшению их поверхности при неизменном объеме за счет слияния; собирательная рекристаллизация, приводящая к уменьшению общей поверхности границ зерен. Только процесс залечивания пор является спеканием; ни коалесценция, ни рекристаллизация усадки не дают.

В распределении пор можно выделить по крайней мере три варианта: на границе зерен, внутри отдельных зерен и на границе большого числа зерен.

По современным представлениям межзеренные границы представляют собой участки с нарушенным кристаллическим строением и места скопления примесей. Роль границ могут играть и различного рода макроскопические капилляры, линейные размеры которых соизмеримы с межатомными расстояниями. Наличие вариантов расположения пор по-разному влияет на их залечивание в конце процесса спекания. Оно, очевидно, не может происходить вследствие

поверхностной диффузии и испарения-конденсации, так как изомерность пор исключает возникновение движущих сил от данных процессов. Остаются три возможных механизма: вязкое течение, объемная диффузия и под действием внешнего давления (горячее прессование).

Горячее прессование совмещает в себе одновременно две операции – прессование и спекание. Главное преимущество метода – возможность получения из порошков материала с плотностью, близкой к теоретической. В известной мере метод конкурирует с выращиванием монокристаллов. При горячем прессовании температура более низкая, чем при обычном спекании. К поверхностным силам здесь добавляется сила внешнего давления, которая принципиально изменяет кинетику и механизмы уплотнения материала. Спекание в основном протекает в результате пластического течения, диффузия оказывает значительно меньшее влияние.

В процессе горячего прессования, так же, как и при спекании, можно выделить три стадии уплотнения, но они по содержанию отличны от обычного спекания. На первой стадии под действием давления происходит перегруппировка частиц и интенсивный рост плотности до 90% с помощью сдвига и скольжения границ частиц, приводящих к деформации приконтактных зон. При больших давлениях в объем пор могут перемещаться целые кристаллические блоки. На второй стадии эти процессы становятся более эффективными и возрастают силы диффузии. На третьей стадии происходит объемная деформация всех зерен структуры. Уплотнение при горячем прессовании можно рассматривать как высокотемпературную деформацию (ползучесть) материала под давлением, обусловленную скольжением по границам, течением поверхностной и объемной диффузии.

Требования к порошкам, используемым при изготовлении оптической керамики

Качество исходных порошков имеет определяющее значение в технологии получения оптической керамики, вне зависимости от применяемых методов. При использовании твердофазного синтеза чаще всего применяют уже готовые коммерческие порошки оксидов с заданными свойствами. В случае использования группы методов химического осаждения существует возможность управлять свойствами прекурсоров и керамических порошков за счет варьирования параметров синтеза, измельчения и термообработки. Также распространена практика, когда исследователи предварительно синтезируют часть индивидуальных оксидов методами химического осаждения и затем смешивают их с коммерческими оксидами по методу твердофазных реакций. Как правило, подобное усложнение процесса связано с несовершенством многих коммерческих порошков с точки зрения их дисперсности и развитости поверхности. Наиболее часто исследователи предварительно синтезируют оксиды иттрия и редкоземельных элементов.

На этапе формования и спекания заготовок выделяют две основные группы способов изготовления прозрачных керамических лазерных материалов:

- процессы, основанные на горячем изостатическом прессовании заготовок;
- процессы, основанные на вакуумном спекании заготовок.

Известны гибридные способы, при которых после вакуумного спекания заготовки подвергаются и горячему изостатическому прессованию для удаления остаточной пористости.

Поскольку получение оптически прозрачной керамики лазерного качества связано с необходимостью минимизации и/или полного избавления от дефектов, приводящих к появлению центров рассеяния света в керамике, к которым относят границы зерен, поры внутри зерен и на их границах, примесные фазы, двулучепреломляющие структуры, а также шероховатость поверхности, то к настоящему времени уже сформулирован ряд требований к керамическим порошкам для изготовления прозрачной керамики.

1. Морфология, форма, размер и распределение по размерам структурных элементов.

Для достижения плотной упаковки распределение частиц по размерам должно быть узким, частицы порошка должны иметь размер 30 – 100 нм и минимальную степень агломерации. Чрезвычайно малый размер кристаллитов нежелателен, так как может привести к неконтролируемому процессу спекания и большому проценту закрытой пористости. Форма кристаллитов должна быть близка к изометрической, что способствует более плотной упаковке

частиц при изготовлении компактов. Как следствие, уменьшается расстояние переноса вещества при спекании, что, в свою очередь увеличивает скорости уплотнения керамических заготовок.

При использовании нанопорошков, обладающих высокой удельной поверхностью, достигается интенсивное уплотнение за счет скольжения частиц относительно друг друга и поверхностной диффузии. Влияние величины удельной площади поверхности (SBET) обычно не уточняется, но хорошие результаты по относительной плотности и светопропусканию образцов оптической керамики на основе YAG достигались с использованием порошков с SBET ~5 – 40 м²/г. Слабоагломерированные порошки позволяют достичь высокой плотности керамики при более низкой температуре обжига.

2. Химическая и фазовая однородность.

Для достижения наилучших результатов процесс получения керамических материалов требует фазовой и химической однородности керамических порошков. Необходимо обеспечить также равномерное распределение активаторов и основных элементов для нивелирования негативного воздействия на лазерные свойства керамики, вызванного сегрегацией элементов на границах зерен.

Однородность фазы обеспечивается, главным образом, за счет поддержания стехиометрического соотношения элементов в керамическом порошке. Наличие в порошке даже небольших количеств примесных фаз, особенно с некубической кристаллической решеткой, приводит к значительному снижению светопропускания.

3. Отсутствие посторонних примесей.

На свойства керамики могут оказывать влияние как катионные, так и анионные примеси. Катионные примеси могут вызвать появление центров окраски и других точечных дефектов в керамических материалах. Влияние анионных примесей мало изучено в современных исследованиях, но сообщалось, что примеси хлора обладают сильной адгезией к поверхности порошков Al₂O₃, а при его попадании на поверхность пор их дальнейшее закрытие затруднено. Таким образом, примеси хлора могут снижать качество керамических материалов, и количество анионов должно контролироваться при изготовлении прозрачной керамики.

Таким образом, получение керамических нанопорошков, удовлетворяющих заданным требованиям по форме, размеру, распределению структурных элементов, фазовому составу и химической однородности, является сложной задачей, успешное решение которой в значительной степени зависит от выбора метода синтеза.

Список литературы

1. «Основы технологии керамических материалов»: методические указания к проведению лекционных занятий для бакалавров по направлению подготовки 28.03.02 Нанотехнологии (электронная версия).
2. Лукин Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики Учебное пособие. - Москва, МИХТ им. Д.И. Менделеева, 1982. - 36 с.
3. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. 75 с.
4. Расчеты в технологии керамики, Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В., 1984. –М. – 200 С.
5. Ceramics Science and Technology: Volume 2: Materials and Properties/Editor(s):Prof. Dr. Ralf Riedel, Prof. Dr. I-Wei Chen. 2010 . SBN:9783527631735 |DOI:10.1002/9783527631735
6. Feng Shi Ceramic Materials – Progress in Modern Ceramics. 2012 Printed in Croatia. -240.P.
7. Processing of Ceramics: Breakthroughs in Optical Materials/Editor(s):Akio Ikesue. The American Ceramic Society. 2021 . -427 P.|DOI:10.1002/9781119538806
8. Технология керамики для материалов электронной промышленности : учеб. пособие. В 2 ч. Ч. 1 / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. 124 с.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания

По выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Основы технологии керамических материалов»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

Оглавление

Лабораторная работа №1 «Техника безопасности при работе в лабораториях научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технического факультета.	56
Лабораторная работа №2 «Определение потерь при прокаливании исходных солей и спекающей добавки для синтеза прекурсора керамического порошка».	61
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 «Синтез слабоагломерированных порошков оксигидратов состава $YAG:Yb$ методом обратного гетерофазного соосаждения» .	68
Лабораторная работа №4 «Обратное гетерофазное соосаждение порошков оксигидратов капельным методом».....	90
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 «Дезагрегация порошков оксигидратов в планетарной мельнице»	101
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 «Исследование процессов компактирования керамических порошков методом полусухого одноосного прессования».....	124
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 «Дезагрегация керамических порошков состава $YAG:Yb$ в планетарной мельнице».....	135

Лабораторная работа №1 «Техника безопасности при работе в лабораториях научно-лабораторного комплекса чистых зон физико-технического факультета.

Цель Ознакомление с некоторыми операциями лабораторной химической практики и измерительными приборами»

1. Назовите причины остановки дыхания при работе в химической лаборатории.
2. Как останавливают кровотечение на виске и лбу?
3. Первая помощь при термических ожогах III степени.
4. Абсолютирование органических растворителей сплавом калий-натрий. Достоинства и недостатки.
5. В каких случаях вода неэффективна при тушении пожаров?
6. В чем заключается непрямой массаж сердца.
7. Для чего используется абсолютирование органических растворителей?
8. Для чего необходимо учитывать утяжеление воздуха?
9. Как останавливают кровотечение на кисти и пальцах рук?
10. Как отличить венозное кровотечение от артериального кровотечения?
11. Количественное определение содержание паров ртути в воздухе
12. На сколько групп по степени тяжести принято разделять термические ожоги?
13. Назовите вещества горение которых не прекращает углекислый газ.
14. Назовите источники опасности при работе с натрием
15. Назовите разряды на которые делятся ЛВЖ в зависимости от температуры вспышки
16. Опишите начальные симптомы отравления ртутью
17. Первая помощь при поражении электрическим током.
18. Как необходимо организовывать процесс перегонки связанный с нагреванием ЛВЖ?
19. Порядок действий при тушении небольшого участка возгорания одежды на человеке

20. Почему в присутствии магния и его сплавов нельзя использовать воду для тушения пожара?
21. Почему разбавленные растворы алюминийорганических соединения нельзя тушить водой?
22. Правила наложения давящей повязки при кровотечении
23. Правила хранения ЛВЖ в химический лаборатории
24. Удаление ртути с поверхности стеклянной посуды
25. Химические методы демеркуризации
26. Назовите причины остановки сердечной деятельности при работе в химической лаборатории
27. Как останавливают кровотечение на голове и шее?
28. Первая помощь при химических ожогах. В чем заключается опасность химических ожогов?
29. В каких случаях категорически нельзя использовать воду для тушения пожаров?
30. В каких случаях рекомендуется тушить возгорание с помощью песка?
31. В чем отличие ЛВЖ от ГЖ?
32. Демеркуризация раствором хлорида железа (III). Достоинства и недостатки.
33. Как останавливают кровотечение из голени?
34. Количественное определение содержания паров ртути с помощью адсорбционных трубок
35. Максимальное время, в течении которого можно не снимать жгут в теплое время года?
36. Назовите источники опасности при работе с калием
37. Назовите правила остановки капиллярного кровотечения
38. Опишите по стадийно технику проведения непрямого массажа сердца
39. Организация процесса абсолютирования органических растворителей натрием
40. Остановка кровотечения из конечности сгибанием в суставах
41. Острые отравления парами ртутью. Условия возникновения. Симптомы острого отравления.

42. Первая помощь при попадании агрессивных веществ в глаза
43. Почему в присутствии арсенидов металла нельзя использовать воду для тушения пожара?
44. Правила устранения проливов ЛВЖ в химической лаборатории
45. Тушение горения щелочных металлов и их сплавов
46. Укажите степень поражения поверхности тела при ожогах различной тяжести
47. Чем обусловлен огнетушащий эффект углекислотных огнетушителей?
48. Что категорически нельзя делать при тушении возгорания одежды на человеке
49. Через какое время начинаются необратимые процессы в коре головного мозга после остановки дыхания?
50. Правила наложения жгута или закрутки
51. Демеркуризация раствором перманганата калия. Достоинства и недостатки.
52. Как необходимо организовывать процесс перекристаллизации связанный с нагреванием ЛВЖ?
53. Как останавливают кровотечение на бедре?
54. Как останавливают кровотечение на плече?
55. Максимальное время в течении которого можно не снимать жгут в холодное время года?
56. Мероприятия по предотвращению воспламенения ЛВЖ?
57. Мероприятия при тушении возгорания в вытяжном шкафу
58. Назовите основные виды кровотечения
59. Назовите правила остановки венозного кровотечения
60. Назовите типы искусственного дыхания
61. Определение содержания паров ртути с помощью индикаторных бумажек
62. Особенности тушения металлического лития
63. Первая помощь при ожогах концентрированными кислотами
64. Первая помощь при термических ожогах I степени
65. Перечислите вещества, при наличии которых в зоне пожара, категорически нельзя использовать воду

66. Почему в присутствии гидридов щелочных и щелочноземельных металлов нельзя использовать воду для тушения пожара?
67. Правила работы с ЛВЖ
68. Правила уничтожения остатков щелочных металлов
69. Требования к хранению песка в химических лабораториях
70. Хронические отравления парами ртути. Условия возникновения. Симптомы отравления.
71. Чем заполнены углекислотные огнетушители?
72. Первая помощь при ожогах концентрированными щелочами
73. Назовите правила остановки артериального кровотечения
74. Почему в присутствии карбидов металлов нельзя использовать воду для тушения пожара?
75. В каких случаях можно для тушения пожаров использовать воду?
76. В каких случаях нельзя использовать углекислотные огнетушители?
77. В чем заключается подготовка к искусственному дыханию
78. Демеркуризация хлорной известью и полисульфидом натрия. Достоинства и недостатки.
79. Источники опасности при работе с ртутью
80. Как можно предотвратить образование пожаровзрывоопасных и токсичных паров ЛВЖ?
81. Как необходимо организовывать процесс реакции в кипящих органических растворителях связанный с нагреванием ЛВЖ?
82. Как останавливают кровотечение из нижней части лица?
83. Как останавливают кровотечение на предплечье?
84. Как останавливают кровотечение на стопе?
85. Как отличить капиллярное кровотечение от венозного и артериального?
86. Критерий качества осушки органического растворителя металлическим натрием
87. Механические методы демеркуризации
88. Микромеркуриализм. Условия возникновения. Симптомы отравления.

89. Назовите 6 признаков остановки дыхания
90. Назовите источники опасности при работе с литием
91. Опасные факторы при использовании органических растворителей в химической лаборатории
92. Первая помощь при термических ожогах I-II степени
93. Порядок действия при тушении горячей одежды на человеке
94. Почему алюминийорганические соединения нельзя тушить водой?
95. Правила очистки щелочных металлов от оксидных пленок

Лабораторная работа №2 «Определение потерь при прокаливании исходных солей и спекающей добавки для синтеза прекурсора керамического порошка».

Цель лабораторной работы: изучить технологическую операцию позволяющую минимизировать риски отклонения от заданного катионного состава керамических порошков предназначенных для синтеза оптической керамики на основе YSAG:Yb:Er.

Задачи:

1. Предварительная подготовка алундовых тиглей.
2. Взвешивание навесок исходных солей и спекающей добавки в тигли.
3. Программирование печи и загрузка тиглей с солями и спекающей добавкой.
4. Выгрузка тиглей из печи и взвешивание тиглей после прокаливании.
5. Проведение расчета процента потерь при прокаливании для солей и спекающей добавки.

Теоретическое обоснование

Соли исходных прекурсоров представляют собой кристаллогидраты известного состава, однако фактическое содержание кристаллизационной воды может отличаться от указанного производителем. Для исключения ошибки, вызванной возможным присутствием в составе исходных прекурсоров кристаллогидратов переменного состава, для расчета необходимого количества реактивов применяют методику определения потерь при прокаливании (ППП).

Метод определения потерь при прокаливании основан на определении массовой доли воды и летучих компонентов, входящих в состав анализируемого вещества путем прокаливании навесок вещества при заданной температуре и последующей оценке потери массы.

Для установления температуры необходимой для полного удаления летучих компонентов в прекурсорах был проведен синхронный термический анализ исходных солей результаты которого приведены на рисунке 1.

Установлено, что при нагревании до 300°C потеря массы происходит в результате потери влаги поглощенной в процессе хранения. При более высоких температурах потеря массы происходит за счет конституционной (кристаллизационной) воды, а также за счет диссоциации основного компонента (хлорида). После достижения температуры 1200°C потери массы в образцах более не наблюдалось.

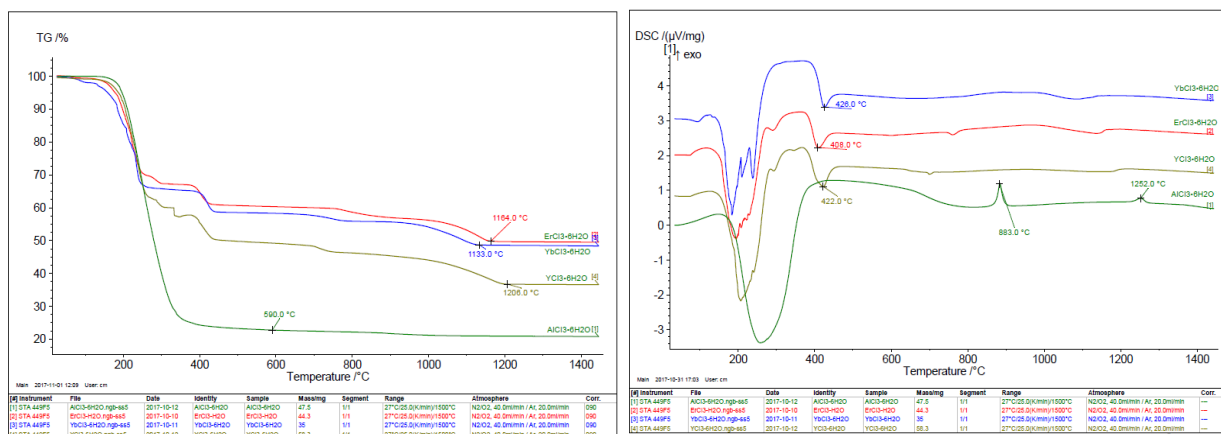


Рисунок 1 – Результаты синхронного термического анализа

Аппаратура и материалы

Для определения потерь при прокаливании исходных солей и спекающей добавки для синтеза прекурсора керамического порошка используются следующие реактивы, материалы, оборудование (Таблица 1)

Таблица 1 – Характеристика реактивов, материалов, оборудования

№ п/п	Наименование оборудования, материалов	Требования к оборудованию, материалам
1.	HCl (ОАО «База№1 химреактивов)	хч
2.	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (Chemical Point)	Содержание основного вещества ≥ 98 %
3.	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O (Chemical Point)	Содержание основного вещества ≥ 99 %
4.	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O (Chemical Point)	Содержание основного вещества ≥ 99 %
5.	ScCl ₃ ·6H ₂ O (Китай)	Содержание основного вещества ≥ 99 %
6.	Тигли алундовые с крышками	15 ± 5 см ³ , конической формы
7.	Мешалка магнитная с подогревом (до 380 °С)	Нестандартизированная

8.	Стакан лабораторный низкий, шкала	Объем – 400 см ³ Isolab Германия
9.	Весы электронные лабораторные общего назначения	ГОСТ 24104-88
10.	Стол рабочий	Нестандартизированный
11.	Ложка фарфоровая	Нестандартизированная
12.	Индикаторная бумага	Универсальная
13.	Шкаф сушильный Binder	Диапазон регулируемых температур от 25 до 200 °С
14.	Высокотемпературная печь Nabertherm LHT 08/18 с контроллером P-310	Диапазон требуемых температур до 1600 °С
15.	Перчатки	Хлопчатобумажные
16.	Перчатки	Химически стойкие

Указания по технике безопасности

Все операции по работе с химическими реактивами проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

При работе с термическим оборудованием использовать хлопчатобумажные перчатки.

Методика и порядок выполнения работы

При выполнении лабораторной работы соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление: $(84,0 - 106,7)$ кПа $(630-800)$ мм рт. ст.);
- влажность воздуха: не более 80% при температуре 25°C ;
- напряжение в сети: от 187 до 242 В;
- частота переменного тока: (50 ± 1) Гц.

1. Определение потерь при прокаливании исходных солей и спекающей добавки для синтеза прекурсора керамического порошка включает следующие этапы:

1.1 Предварительная подготовка алундовых тиглей

1.1.1 Перед началом работы визуально проверить тигли на целостность (не допускается использование тиглей с трещинами и сколами) и провести химическую очистку тиглей в растворе соляной кислоты с целью удаления химических примесей и остатков частиц солей после предыдущего использования.

Химическая очистка тиглей:

- приготовить раствор соляной кислоты в соотношении $HCl : H_2O$ (1 : 1);
- поместить тигли в термостойкий стакан и залить раствором соляной кислоты;
- установить стакан на электрическую плитку, включить нагрев и довести до кипения;
- прокипятить тигли в растворе соляной кислоты не менее 30 минут;
- снять стакан с электрической плитки, охладить до комнатной температуры, слить раствор кислоты в раковину для химических стоков;
- промыть тигли деионизированной водой до $pH = 6 - 7$ (контролировать индикаторной бумагой);
- просушить тигли в сушильном шкафу не менее трех часов при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы;
- произвести маркировку тиглей графитовым карандашом (нумерация от 1 до N).

1.1.2 Взвесить подготовленные тигли (по 5 тиглей на каждую исходную соль) на электронных весах. Зафиксировать массы тиглей с точностью измерения до 0,0001 г в протоколе прокаливания тиглей до постоянной массы (Приложение А).

1.1.3 Для прокаливания тиглей в печи необходимо:

- включить приточно-вытяжную вентиляцию в помещении;
- открыть печь *Nabertherm LHT 08/18* с контроллером *P-310*. Убедиться в отсутствии посторонних предметов в рабочей зоне печи;
- тигли установить в камеру печи так, чтобы тигли не касались друг друга;
- зарисовать схему размещения тиглей с нумерацией в камере печи, закрыть печь;

- включить электропитание печи;
- с помощью программатора задать необходимый температурно-временной режим прокалики тиглей (таблица 4.1);

Таблица 2 – Температурно-временные режимы термообработки тиглей

Значения температуры, °C	Скорость нагрева, °C в час	Время выдержки, мин
от 20 до 1000	200 (± 5)	10 (± 1)
от 1000 до 20	Естественное охлаждение вместе с печью	

- включить нагрев печи;
- после завершение программы заданного температурно-временного режима дать остыть печи до температуры 50 – 100 °C;
- открыть печь, предварительно надев хлопчатобумажные перчатки;
- извлечь тигли в соответствии со схемой размещения, графитовым карандашом восстановив маркировку тиглей в соответствии со схемой;
- закрыть печь, отключить электропитание печи;
- тиглям дать остыть до комнатной температуры.

1.1.4 Остывшие тигли взвесить на электронных лабораторных весах с точностью до 0,0001 г. Допускаемое расхождение масс тиглей до и после прокаливания не должно превышать 0,001 г. Если расхождение масс превышает 0,001 г, прокаливание повторить.

1.1.5 Результаты измерений масс зафиксировать в протоколе прокаливания тиглей до постоянной массы (Приложение А). Доведенные до постоянной массы тигли хранить в вакуумном эксикаторе.

2 В прокаленные тигли (5 шт.), взвесить на весах с точностью взвешивания до 0,0001 г навески соли хлорида иттрия 6-ти водного массой $3 \pm 0,001$ г (для взвешивания использовать фарфоровую ложку).

3 В прокаленные тигли (5 шт.), взвесить на весах с точностью взвешивания до 0,0001 г навески соли хлорида алюминия 6-ти водного массой $3 \pm 0,001$ г (для взвешивания использовать фарфоровую ложку).

4 В прокаленные тигли (5 шт.), взвесить на весах с точностью взвешивания до 0,0001 г навески соли хлорида эрбия 6-ти водного массой $3 \pm 0,001$ г (для взвешивания использовать фарфоровую ложку).

5 В прокаленные тигли (5 шт.), взвесить на весах с точностью взвешивания до 0,0001 г навески соли хлорида скандия 6-ти водного массой $3 \pm 0,001$ г (для взвешивания использовать фарфоровую ложку).

6 Зафиксировать номер тиглей, массу тиглей, массу навесок солей в журнале «Журнал регистрации измерений для определения потерь при прокаливании» (Приложение Б).

7 Для прокаливания тиглей с навесками в печи необходимо:

- включить приточно-вытяжную вентиляцию в помещении;
- открыть печь *Nabertherm LHT 08/18* с контроллером *P-310*. Убедиться в отсутствии посторонних предметов в рабочей зоне печи;
- закрыть тигли с навесками крышками и установить в камеру печи так, чтобы тигли не касались друг друга, зарисовать схему размещения тиглей в печи, закрыть печь;
- включить электропитание печи, с помощью программатора задать необходимый температурно-временной режим прокаливания тиглей (таблица 4.2);

Таблица 4.2 – Температурно-временные режимы для процесса определения потерь при прокаливании

Значения температуры, °C	Скорость нагрева, °C в час	Время выдержки, мин
от 20 до 1200 (± 5)	200(± 5)	10 (± 5)
от 1200 до 20	Естественное охлаждение вместе с печью	

– после завершения программы заданного температурно-временного режима дать остыть печи до температуры 50 – 100 °С;

– открыть печь, извлечь тигли, предварительно надев хлопчатобумажные перчатки, восстановить нумерацию тиглей в соответствии со схемой, дать остыть до комнатной температуры. Отключить электропитание печи.

8 Остывшие до комнатной температуры тигли с навесками полученных оксидов иттрия, алюминия, эрбия и скандия взвесить на лабораторных весах с точностью взвешивания до четверного знака после запятой.

9 Отклонение потерь по массе для каждого оксида (между пятью тиглями) не должно превышать 0,2 %. Если расхождение превышает 0,2 %, прокаливание повторить.

10 Рассчитать процент потерь при прокаливании (ППП($ReCl_3 \cdot 6H_2O$)) для солей ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O$, $ErCl_3 \cdot 6H_2O$, $YbCl_3 \cdot 6H_2O$, $ScCl_3 \cdot 6H_2O$; общая формула $ReCl_3 \cdot 6H_2O$) по формуле:

$$\text{ППП} (ReCl_3 \cdot 6H_2O) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100 \%, \quad (4.1)$$

где m_0 – масса тигля, г; m_1 – масса тигля с навеской до прокаливания, г; m_2 – масса тигля с навеской после прокаливания, г.

11 Вычислить среднее значение ППП для каждой соли.

12 Рассчитанные значения ППП (до 0,01 %) зафиксировать в журнале «Журнал регистрации измерений для определения потерь при прокаливании» (Приложение Б).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3 «Синтез слабоагломерированных порошков оксигидратов состава $YAG:Yb$ методом обратного гетерофазного соосаждения»

Цель: Изучить основы получения порошков оксигидратов, предназначенных для синтеза нанокристаллических керамических порошков состава $YAG:Yb$.

Задачи:

1. Рассчитать массы навесок солей для приготовления водного раствора в стехиометричном соотношении катионов граната.
2. Рассчитать состав осадителя и раствора для отмывки.
3. Приготовить раствор солей для осаждения.
4. Приготовить водный раствор осадителя.
5. Провести процесс осаждения раствора солей в раствор осадителя, провести отмывку порошка.
6. Провести сушку порошка оксигидратов.
7. Провести исследования свойств порошка: гранулометрический состав порошков оксигидратов методом лазерной дифракции, структурно-фазовый состав методом рентгеновской дифракции, морфологию порошка оксигидратов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
8. Оформить отчет согласно приложению.

Теоретическое обоснование

С развитием оптики, электроники, лазерной промышленности керамические и композитные материалы на их основе все чаще находят свое практическое применение. Потребность различных отраслей промышленности в современных материалах и новых технических системах, способствовала разработке и созданию принципиально новых керамических материалов, таких как: активные среды для лазеров промышленного и медицинского назначения, катализаторы для ядерных реакторов, твердотельные топливные элементы, конструкционные элементы реактивных двигателей, люминесцентная керамика для сверхмощных светодиодов с

длительным сроком службы. Достичь требуемых физико-химических и эксплуатационных свойств материалов возможно только при переходе от макрокристаллической к нанокристаллической структуре в поликристалле керамики. Поскольку, именно в нанокристаллическом состоянии вещества способны проявлять особые свойства, не характерные для объемных структур, например, оптические или магнитные. Так же, уменьшение размера кристаллитов значительно улучшает каталитическую активность, активность в твердофазных реакциях и процессах спекания керамических материалов. Поэтому разработка технологий получения нанокристаллических керамических и композитных материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей научный и практический интерес, и является важным этапом в создании техники нового поколения.

Технология получения керамических материалов это сложный, многостадийный процесс, состоящий из основных технологических этапов: получение керамической шихты (порошка) и консолидации - получение изделий заданных форм и размеров с соответствующими структурами и свойствами. Под консолидацией понимают прессование, спекание, горячее прессование и т. п.

Этап получения керамических порошков включает в себя синтез порошков-прекурсоров или использование коммерческих порошков известного состава, дезагрегацию порошков, введение различных спекающих добавок с последующей гомогенизацией и температурным синтезом. В литературе приводится многочисленное количество методов и способов получения керамических порошков, основанные на физическом или (и) химическом взаимодействии компонентов. Наиболее часто используемые химические методы: метод золь-гель, осаждения из растворов солей обратным или прямым способом. Практически значимые физические способы синтеза керамических порошков: твердофазный метод синтеза и метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Общим принципом этих методов является сочетание высокой скорости образования центров зарождения частиц с малой скоростью их роста.

Выбор метода получения керамического порошка обусловлен возможностью контролировать и управлять параметрами процесса, которые обеспечивают следующие свойства порошков: узкий диапазон распределения частиц по размерам, низкая агломерация частиц, контролируемая дисперсность, химическая и фазовая однородность составов и высокая воспроизводимость результата. Применительно к нанокристаллическим керамическим порошкам получение возможно при использовании в качестве исходного материала порошков с размером кристаллита или зародышей кристаллитов в случае аморфной структуры смеси оксигидратов не более 100 нм.

Этап консолидации должен обеспечить, высокую степень уплотнения при эталонном значении плотности 100% относительно монокристалла. Иными словами, керамические образцы должны иметь беспористую структуру, без каких-либо макро- и микродефектов. Однако, процесс консолидации частиц керамического порошка не должен нарушать наноструктуру порошка. Наноразмерные кристаллиты или их зародыши исходного порошка в спеченной керамике должны сохранить размерность в пределах 100 нм.

Метод химического осаждения порошка-прекурсора из раствора солей

Метод химического осаждения широко используется для синтеза многокомпонентных порошков различного состава.

Применительно к керамике со структурой граната метод химического осаждения является одним из наиболее привлекательным. Данный метод позволяет синтезировать малоагломерированный, высокостехиометричный порошок с контролируемым гранулометрическим составом.

Методы химического осаждения заключаются в совместном осаждении (соосаждении) соединений со сложной структурой из многокомпонентных водных или органических растворов солей в виде нерастворимого осадка смеси гидроксидов (оксигидратов). Исследователи отдают предпочтение следующим видам совместного осаждения: гидроксидный, оксалатный и карбонатный. В литературе чаще других упоминается именно эти методы. Синтез гидроксидов проводят осаждавая водные растворы нитратов или ацетатов в аммиак или растворы

щелочи. При осаждении оксалатов из растворов нитратов или ацетаты, применяют осадители комбинированного состава: смеси водных растворов щавелевой кислоты и аммиака или щавелевой кислоты и триэтиламина. Осаждение из водных растворов карбонатов, хлоридов аналогично оксалатам. В этом случае, осаждение ведут в раствор гидрокарбоната аммония со значительным избытком, также возможен процесс с использованием растворов-осадителей: карбоната натрия, карбонат тетраметиламмония при избыточной концентрации.

В основе процесса осаждения лежит реакции гидролиза солей в сильнощелочной среде. Интенсивность протекания химической реакции зависит от температур взаимодействующих сред: солевого раствора и щелочного осадителя и контролируется температурой. Полнота протекания реакции управляется посредством контроля уровня pH среды осажденных гидроксидов (оксигидратов). При этом уделяется особое внимание стадии промывки осадка. На стадии отмывки необходимо поддерживать уровень pH среды при котором, будет сохранена стехиометрия состава синтезируемого соединения.

Аппаратура и материалы

Для приготовления раствора солей используются следующие реактивы, материалы, оборудование (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика реактивов, материалов, оборудования

№ п/п	Наименование оборудования, материалов	Требования к оборудованию, материалам
1	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$
2	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$
3	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$
4	Стакан лабораторный низкий, шкала	Объем – 400 см ³ Isolab Германия
5	Чашка кристаллизационная	230 мм, 3500 мл, Duran, Германия
6	Мерный цилиндр высокий, объем – 100 см ³ , класс А	ГОСТ 1770-74
7	Стакан лабораторный низкий с ручкой	Объем – 1000 мл Isolab Германия

8	Стакан лабораторный низкий	Объем – 100 мл Isolab Германия
9	Ложка фарфоровая	Нестандартизированная
10	Мешалка магнитная с подогревом (до 380 °С)	Нестандартизированная
11	Термометр с вложенной шкалой (от 0 °С до 150 °С)	ГОСТ Р 50118-92
12	Весы электронные лабораторные общего назначения	ГОСТ 24104-88
13	Стол рабочий	Нестандартизированный
14	Штатив металлический лабораторный для закрепления химической посуды и оборудования	Нестандартизированный

Указания по технике безопасности

Все операции синтеза проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

Методика и порядок выполнения работы

При выполнении лабораторной работы соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление: (84,0 – 106,7) кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха: не более 80% при температуре 25°C;
- напряжение в сети: от 187 до 242 В;
- частота переменного тока: (50 ± 1) Гц.

1. Синтез порошков включают следующие этапы:

- расчет массы исходных солей для получения порошков заданного состава;
- приготовление раствора солей;
- расчет состава осадителя;
- приготовление раствора осадителя;
- расчет состава раствора для отмывки порошка;
- приготовление раствора для отмывки порошка;
- синтез порошка прекурсора состава YAG:Yb методом гетерофазного осаждения насыщенного раствора солей в раствор осадитель;
- отмывка порошка прекурсора;

- сушка порошка прекурсора;
- исследование свойств порошка (гранулометрического состава, фазового состава).

1.1 Расчет необходимой массы исходных солей для получения порошков заданного состава

Расчет проводится на необходимую массу порошка $m_{пор. (Y_{1-x} Yb_x)_3 Al_5 O_{12}}$ и задаваемую концентрацию Yb . Исходные данные для проведения расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Исходные данные, необходимые для расчета необходимой массы исходных солей

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Необходимая масса порошка $(Y_{1-x} Yb_x)_3 Al_5 O_{12}$	$m_{пор.}$, г	10
Концентрация Yb	ат. % (x)	10
	Формульные единицы, (y).	0,3
Молярная масса $Y_2 O_3$	$M_{Y_2 O_3}$, г/моль	225,8
Молярная масса $Yb_2 O_3$	$M_{Yb_2 O_3}$, г/моль	394,08
Молярная масса $Al_2 O_3$	$M_{Al_2 O_3}$, г/моль	101,96
Процент потерь при прок. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ППП $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, %	69,2532
Процент потерь при прок. $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ППП $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, %	55,381
Процент потерь при прок. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ППП $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, %	86,4958

Провести расчет молярной массы $M_{YAG:Yb}$ для заданной концентрации иттрия ат. %:

$$M_{YAG:Yb} = 1,5 \cdot ((1-x/100) \cdot M_{Y_2 O_3} + x/100 \cdot M_{Yb_2 O_3}) + 2,5 \cdot M_{Al_2 O_3} \quad (1)$$

Провести расчет массовых долей оксидов для каждого из используемых компонентов:

$$\omega_{Y_2 O_3} = (1,5 - y/2) \cdot M_{Y_2 O_3} / M_{YAG:Yb} \quad (2)$$

$$\omega_{Yb_2 O_3} = (y/2 \cdot M_{Yb_2 O_3}) / M_{YAG:Yb} \quad (3)$$

$$\omega_{Al_2O_3} = (2,5 \cdot M_{Al_2O_3}) / M_{YAG: Yb} \quad (4)$$

Используя полученные значения мольных долей и определенные экспериментально значения ППП, провести расчет необходимых масс (m, г) исходных солей:

$$m \cdot Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Y_2O_3}) / ((100 - ППП_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}) / 100) \quad (5)$$

$$m Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Yb_2O_3}) / ((100 - ППП_{Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}) / 100) \quad (6)$$

$$m Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Al_2O_3}) / ((100 - ППП_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}) / 100) \quad (7)$$

1.2 Приготовление насыщенного раствора солей

1.2.1 Подготовка навесок солей

На электронных весах *GASX-220* с точностью до 0,001 г взвесить навески солей в соответствии с расчетными значениями масс $m Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $m Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; $m Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Взвешивание солей проводить в лабораторных стаканах ($V = 100 \text{ см}^3$), использовать фарфоровую или любую другую неметаллическую ложку. **ВНИМАНИЕ!** Соли взвешивать в отдельных стаканах!

1.2.2 Приготовление раствора солей

Рассчитать объем деонизированной воды для полного растворения расчетной массы солей, данные о растворимости солей указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Данные о растворимости исходных солей прекурсоров при температуре 20 °С

№ п/п	Наименование соединения	Химическая формула	Растворимость, г /100 мл H ₂ O
1	Нитрат алюминия 9-водный	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	73,9
2	Нитрат иттрия 6-водный	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	123
3	Нитрат иттербия 5-водный	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	239

В стакан лабораторный низкий с ручкой ($V = 100 \text{ см}^3$), используя мерный цилиндр, прилить деонизированную воду объемом, превышающим в 1,5 раза рассчитанный объем.

Керамической ложкой перенести навески солей в стакан с водой, стенки стаканов омыть деионизованной водой (объем воды на каждый стакан не более 20 мл).

Установить стакан на нагревательную поверхность магнитной мешалки, включить нагрев и режим непрерывного перемешивания (~ 100 об/мин) и добиться полного растворения соли (процесс растворения оценивать визуально, раствор должен стать полностью прозрачным).

Зафиксировать с помощью лапки штатива лабораторный термометр ТЛ-2М № 3 и опустить в стакан с раствором солей для контроля температуры раствора (рисунок 1).

Раствор выпаривать, не допуская начала кристаллизации в виде устойчивой пленки на поверхности.

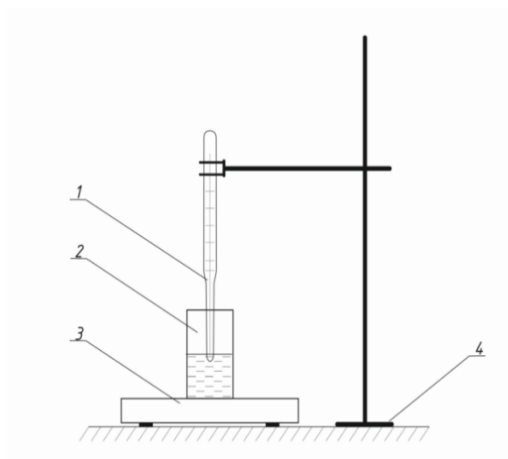


Рисунок 1 – Схема системы контроля температуры насыщенного раствора: 1 – термометр; 2 – стеклянный стакан с раствором солей; 3 – магнитная мешалка с подогревом; 4 – штатив

1.3 Расчет состава раствора осадителя

1.3.1 Расчет объема водного раствора аммиака для приготовления раствора осадителя

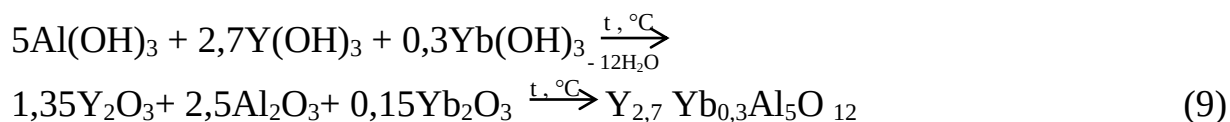
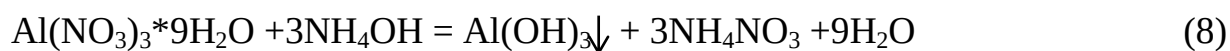
В качестве осадителя использовать раствор сульфата аммония в водном аммиаке ($\omega = 25\%$).

Расчет производится по уравнениям химической реакции для каждой соли в отдельности, затем объем суммируется. Для полноты протекания реакции необходимо шестикратно увеличить расчетное значение объема осадителя.

Таблица 4 – Данные, необходимые для расчета качества осадителя

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Необходимая масса порошка $Y_{2,7} Yb_{0,3} Al_5 O_{12}$	$m_{\text{пор.}}, \Gamma$	10
Концентрация исходного раствор аммиака	$\omega_{\text{р-ра}}, \%$	25
Молярная масса NH_4OH	$M_{NH_4OH}, \Gamma/\text{моль}$	35,05
Молярная масса Y_2O_3	$M_{Y_2O_3}, \Gamma/\text{моль}$	225,81
Молярная масса Al_2O_3	$M_{Al_2O_3}, \Gamma/\text{моль}$	101,96
Молярная масса Yb_2O_3	$M_{Yb_2O_3}, \Gamma/\text{моль}$	394,08
Плотность водного 25 %, раствора аммиака при 25 °C	$\rho_{NH_4OH}, /cm^3$	0,907

Расчет необходимо количества аммиака для осаждения гидроксидов и растворов солей ($m Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + m Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + m Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$).



Провести расчет массовых долей оксидов для каждого из используемых компонентов:

$$\omega_{Y_2O_3} = (1,35 M_{Y_2O_3}) / M_{YAG: Yb} \quad (10)$$

$$\omega_{Yb_2O_3} = (0,15 M_{Yb_2O_3}) / M_{YAG: Yb} \quad (11)$$

$$\omega_{Al_2O_3} = (2,5 M_{Al_2O_3}) / M_{YAG: Yb} \quad (12)$$

Провести расчет количества молей оксидов для каждого из используемых компонентов:

$$v_{Al_2O_3} = \omega_{Al_2O_3} * m_{\text{пор}} / M_{Al_2O_3} \quad (13)$$

$$v_{Y_2O_3} = \omega_{Y_2O_3} * m_{\text{пор}} / M_{Y_2O_3} \quad (14)$$

$$v_{Yb_2O_3} = \omega_{Yb_2O_3} * m_{пор} / M_{Yb_2O_3} \quad (15)$$

Провести расчет количества молей NH_4OH

$$v_{NH_4OH} = 6 * v_{Al_2O_3} + 6 * v_{Y_2O_3} + 6 * v_{Y_2O_3} \quad (16)$$

Провести расчет массы и объема аммиака:

$$m_{NH_4OH} = v_{NH_4OH} * M_{NH_4OH}, \quad (17)$$

$$m_{NH_4OH} 25\% = m_{NH_4OH} / \omega_{p-ра} * 100 \% \quad (18)$$

$$V_{расч.} = m_{NH_4OH} 25\% / \rho_{NH_4OH} \quad (19)$$

Провести расчет объема аммиака $V_{изб.}$ с учетом избытка:

$$V_{изб} = V_{расч} * 6 \quad (20)$$

1.3.2 Расчет массы сульфата аммония для приготовления раствора осадителя

Провести расчет массы навески $(NH_4)_2SO_4$ для приготовления раствора осадителя.

Таблица 5 – Данные для расчета массы дисперсанта для приготовления осадителя

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Концентрация аммиачного раствор сульфата аммония	$C_m (NH_4)_2SO_4, M$	0,1
Молярная масса $(NH_4)_2SO_4$	$M_{(NH_4)_2SO_4}, г/моль$	132,14

Рассчитать количества вещества в растворе:

$$v_{(NH_4)_2SO_4} = C_m (NH_4)_2SO_4 * V_{изб.} \quad (21)$$

Рассчитать массу навески $(NH_4)_2SO_4$:

$$m_{(NH_4)_2SO_4} = v_{(NH_4)_2SO_4} * M_{(NH_4)_2SO_4}, \quad (22)$$

1.4. Приготовление раствора осадителя

Аммиак предварительно охладить в морозильной камере до температуры $0 \pm 2^\circ C$.

Мерным цилиндром отмерить необходимый объем аммиака $V_{изб}$ и перенести в кристаллизатор.

На электронных весах GASX-220 с точностью до 0,001 г взвесить навеску сульфата аммония $m_{(NH_4)_2SO_4}$ и перенести в кристаллизатор с аммиаком.

Установить кристаллизатор на магнитную мешалку, перемешивание вести до полного растворения сульфата аммония в водном растворе аммиака.

1.5 Расчет и приготовление раствора для отмывки

Провести расчет массы навески $(NH_4)_2SO_4$ для приготовления раствора для отмывки порошка после осаждения.

Таблица 6 – Данные для приготовления раствора для отмывки осадка

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Концентрация аммиачного раствор сульфата аммония	$C_{M (NH_4)_2SO_4}, M$	0,01
Объем раствора для отмывки	Избыток по отношению к расчетному количеству порошка	100
Молярная масса $(NH_4)_2SO_4$	$M_{(NH_4)_2SO_4}, \text{Г/МОЛЬ}$	132,14

Рассчитать количества вещества в растворе:

$$v_{(NH_4)_2SO_4} = C_{M (NH_4)_2SO_4} * V_{p-pa} \quad (23)$$

Рассчитать массу навески $(NH_4)_2SO_4$:

$$m_{(NH_4)_2SO_4} = v_{(NH_4)_2SO_4} * M_{(NH_4)_2SO_4} \quad (24)$$

Приготовить раствор:

- на электронных весах с точностью взвешивания 0,002 г взвесить навеску сульфата аммония $m_{(NH_4)_2SO_4}$;
- мерным цилиндром отмерить 1000 мл деионизированной воды и перелить в стеклянный стакан;
- навеску $(NH_4)_2SO_4$ растворить в 1000 мл деионизированной воды, перемешивая раствор стеклянной палочкой.

1.6 Осаждение насыщенного раствора солей в раствор осадитель

Оборудование и материалы для осаждения насыщенного раствора в раствор осадителя приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Материалы оборудование для осаждения насыщенного раствора солей

№ п/п	Наименование оборудования	Требования к оборудованию
1	Аммиак водный 25%	ГОСТ 3760-79 с изм.2
2	Сульфат аммония (NH_4) $_2\text{SO}_4$	ГОСТ 9097-82
3	Шкаф вытяжной химический лабораторный <i>ШВЕНм-П1800К1-БЭ-ВВк-К-И-НС-НП-02-15</i>	Воздухообмен при поднятом экране на 400 мм, м ³ /ч – 1300...1800* (*при скорости воздушного потока 0,5...0,7 м/с). Система подвода сжатого воздуха – G 1/2». Мощность нагревательной панели <i>Heizplatten CERAN 500 22EB-C</i> , кВт – 3.
4	Реактор лабораторный стеклянный	Материал- стекло. Нестандартизированный, схема приведена в Приложении А
5	Термометр с вложенной шкалой (от – 10 °С до 20 °С)	ГОСТ Р 50118-92
6	Стол рабочий	Нестандартизированный
7	Штатив металлический лабораторный для закрепления химической посуды и оборудования	Нестандартизированный
8	Кристаллизатор (диоксид циркония или химически стойкое стекло) объемом не менее 5 л	Нестандартизированный

1.6.1 Подготовка установки

Собрать установку для осаждения раствора солей в соответствии со схемой (рисунок 2).

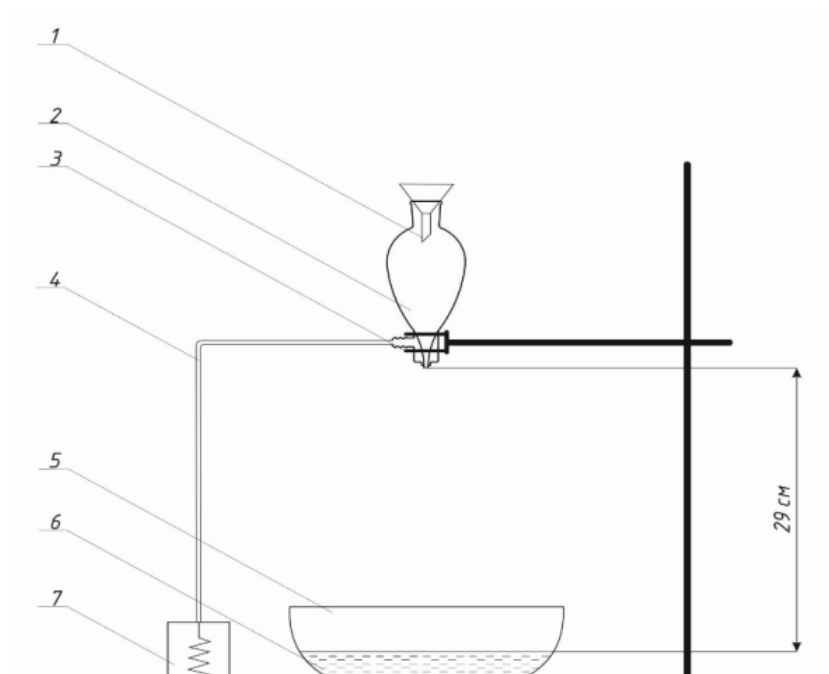


Рисунок 2 – Схема системы кристаллизатор-распылитель: 1 – стеклянная воронка; 2 – распылитель; 3 – система подачи сжатого воздуха; 4 – шланг подачи сжатого воздуха; 5 – кристаллизатор; 6 – раствор осадителя; 7 – компрессор для подачи сжатого воздуха

Последовательность сборки:

- установить в вытяжном шкафу в штативе распылитель на высоте 29 см от поверхности раствора осадителя в кристаллизаторе;
- установить стеклянную воронку в горлышко распылителя;
- подключить к распылителю шланг подачи сжатого воздуха.

1.6.2 Осаждение насыщенного раствора солей в раствор осадителя методом распыления

Последовательность действий:

- установить в системе подачи сжатого воздуха давление 1 Бар. Поток воздуха, выходящий из распылителя, должен образовывать воронку в растворе осадителя, но не должен выталкивать раствор за пределы кристаллизатора;
- в распылитель через воронку влить горячий насыщенный раствор;
- осаждаемую смесь постоянно перешивать стеклянной палочкой;
- после завершения процесса распыления, закрыть кран подачи сжатого воздуха.

После осаждения в кристаллизаторе образуется раствор, состоящий из двух фаз – осадка гидроксидов и маточного раствора.

1.6.3.Вакуумная фильтрация осадка осажденного порошка гидроксидов

Материалы и оборудование для вакуумной фильтрации осадка осажденного порошка оксигидратов приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Материалы и оборудование для вакуумной фильтрации

№ п/п	Наименование оборудования	Требования к оборудованию
1	Ацетон	ТУ 2633-039-44493179-00
2	Фильтровальная бумага «синяя лента»	ГОСТ 12026-76
3	Насос вакуумный ($10^1 - 10^3$ Па)	Нестандартизированный
4	Воронка Бюхнера	ГОСТ 9147-80
5	Уплотнительное кольцо	ГОСТ 5496-78
6	Колба Бунзена	ГОСТ 25336-82
7	Бумага индикаторная универсальная pH 0 – 12	ТУ 6-09-1181-76
8	Фильтр бумажный беззольный для количественного анализа, сорт 391 «синяя лента»	ГОСТ 12026-76
9	Стакан мерный	ГОСТ-1770-74 2040201

Собрать систему для фильтрации в соответствии со схемой (рисунок 3).

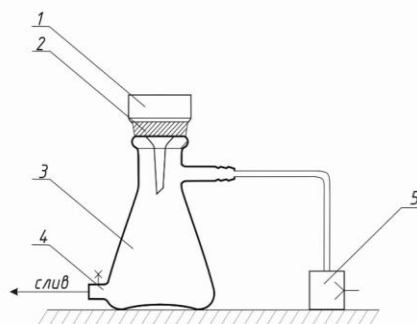


Рисунок 3 – Схема системы фильтрации: 1 – воронка Бюхнера; 2 – уплотнительное кольцо; 3 – колба Бунзена; 4 – сливной кран; 5 – вакуумный насос

Последовательность сборки:

- в чистую сухую воронку Бюхнера уложить два фильтра «синяя лента», таким образом, чтобы края фильтров не загибались, а их поверхность закрывала все отверстия на воронке;
- с помощью промывалки лабораторной смочить фильтры небольшим количеством деонизированной воды, для более плотного прилегания их к воронке;
- соединить колбу Бунзена с воронкой Бюхнера через уплотнительное кольцо;
- подсоединить к колбе Бунзена шланг вакуумной откачки;
- включить вакуумный насос.

Раствор с осадком гидроксидов фильтруют непосредственно после проведения процесса распыления во избежание «старения» маточного раствора, приводящего к кристаллизации частиц и увеличению их размеров.

Последовательность действий:

- включить вакуумный насос;
- осажденную смесь перенести из кристаллизатора на воронку Бюхнера. Во время фильтрации не допускать полного удаления маточного раствора с поверхности порошка;
- начать отмывку осадка, порционно приливая ранее приготовленный раствор для отмывки;
- прилить 100 мл ацетона;
- сушить порошок на воронке в течение 15 минут;
- отключить вакуумный насос;
- порошок перенести в выпарительную чашу.

1.7 Сушка порошка

Сушка порошка выполняется в сушильном шкафу до значения остаточной влажности порошка не более 5%.

Таблица 9 – Оборудование и посуда для сушки порошка

Наименование	Основные характеристики
Шкаф сушильный <i>ШС-200</i>	Диапазон регулируемых температур от +50 до +200 °С;
Чашка выпарительная фарфоровая № 8	Объем – 1500 мл ГОСТ 9147-80
Влагомер PSI MB 50	Максимальная навеска 0 – 50 г, температура 50 – 160 °С с шагом 1°С

Последовательность действий:

- включить сушильный шкаф;
- установить температуру 60 °С;
- установить выпарительную чашу с порошком в сушильный шкаф;
- порошок сушить в сушильном шкафу 8 часов;

- измерить остаточную влажность, используя влагомер;
- если значение остаточной влажности не превышает 5%, порошок передать на исследование гранулометрического состава и фазового состава;
- если значение остаточной влажности превышает 5%, продолжить сушку;
- сухой порошок поместить в пакет и оставить на хранение в вакуумном эксикаторе;
- массу порошка занести в протокол (приложение А).

1.8 Исследование свойств порошка

Исследование проводится для определения структурно-фазового состава, определения морфологических и дисперсных характеристик порошка.

1.8.1 Исследование структурно-фазового состава

Исследование фазового состава порошка проводится с целью определения наличия образований с кристаллической структурой, их количественной оценки и определения размера первичного кристаллита порошка, которые оцениваются по области когерентного рассеивания (ОКР).

Исследование фазового состава порошка проводится методом рентгеновской дифракции (РФА), с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean с CuK α -излучением ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) с программным обеспечением *HighScore Plus* и базой данных *ICDD PDF-2*.

Метод основан на явлении дифракции рентгеновских лучей. На кристаллах рентгеновские лучи дифрагируют на дифракционных решетках. В основе рентгенофазового анализа (РФА) лежат следующие принципы:

- дифракционная картина является индивидуальной характеристикой кристаллического вещества;
- каждая кристаллическая фаза дает всегда одинаковый дифракционный спектр, характеризующийся набором межплоскостных расстояний $d_{(hkl)}$ и соответствующих интенсивностей линий $I_{(hkl)}$, присущих только данной кристаллической фазе;

- рентгендифракционный спектр смеси индивидуальных фаз является суперпозицией их дифракционных спектров;
- по дифракционному спектру смеси возможна количественная оценка соотношения кристаллических фаз, присутствующих в изучаемом образце.

Исследование образца проводить при напряжении 40 кВ и токе 35 мА на высоковольтном генераторе рентгеновской трубки, диапазон сканирования по углу 2θ от 10° до 90° , с шагом сканирования $0,013^\circ$ и общим временем сканирования 3 ч.

За окончательный результат рентгенофазового анализа принимаются значения фазового состава и оформляются в виде таблицы 10.

Таблица 10 – Фазовый состав исследуемого порошка

Фаза	Содержание, вес. %

Синтезируемый порошок смеси оксигидратов со стехиометрией граната, состава YAG:Yb представляет аморфную структуру, поэтому отсутствие каких-либо образований с кристаллической структурой свидетельствует о достигнутом качестве полученного порошка.

1.8.2 Исследование морфологии порошка

Исследование морфологии поверхности порошка проводить с целью определения формы и размера частиц порошка, наличия или отсутствия плотных агломератов, отличных от сферической формы. По результатам исследования делается вывод об однородности структуры порошка.

Исследование поверхность порошка проводится методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMN с программным обеспечением Mira TC v. 4.2.14.0.

Метод заключается в сканировании поверхности образца узким пучком электронов, для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны.

Исследование проводить при величине ускоряющего напряжения 10 кВ в двух режимах:

- в режиме регистрации вторичных электронов с помощью детекторов SE и встроенного в полюсный наконечник колонны In-Beam SE,
- в режиме регистрации обратно отраженных электронов с помощью детектора BSE.

За окончательный результат принимается набор микрофотографий исследуемого образца при различных увеличениях с описанием размеров частиц и их формы. Микрофотографии образцов при различном увеличении с описанием структуры порошка включаются в отчет.

Полученный порошок смеси оксигидратов со стехиометрией граната состава YAG:Yb не должен содержать агломераты, состоящих из наноразмерных частиц, размером более 100 мкм.

1.8.3 Исследование дисперсности порошка

Исследование гранулометрического состава проводится с целью определения среднего размера частиц порошка, распределения частиц по размеру, количественное содержание фракций. По результатам исследования делается вывод о дисперсности порошка.

Исследование проводится методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Plus с диапазоном измерения частиц размером t 0,08 ÷ 2000 мкм и программным обеспечением MaScontrol.

Метод лазерной дифракции основывается на регистрации рассеянного света частиц порошка (или дифракционная картинка), угол рассеяния света универсально пропорционален размеру частиц.

За окончательный результат принимать значение среднего размера D_{50} , значение D_{10} , D_{90} и кривые распределения частиц по размерам, которые наглядно демонстрирует сколько % от общего объема составляют частицы со средним размером (рисунок 4). Описание результатов необходимо включать в отчет.

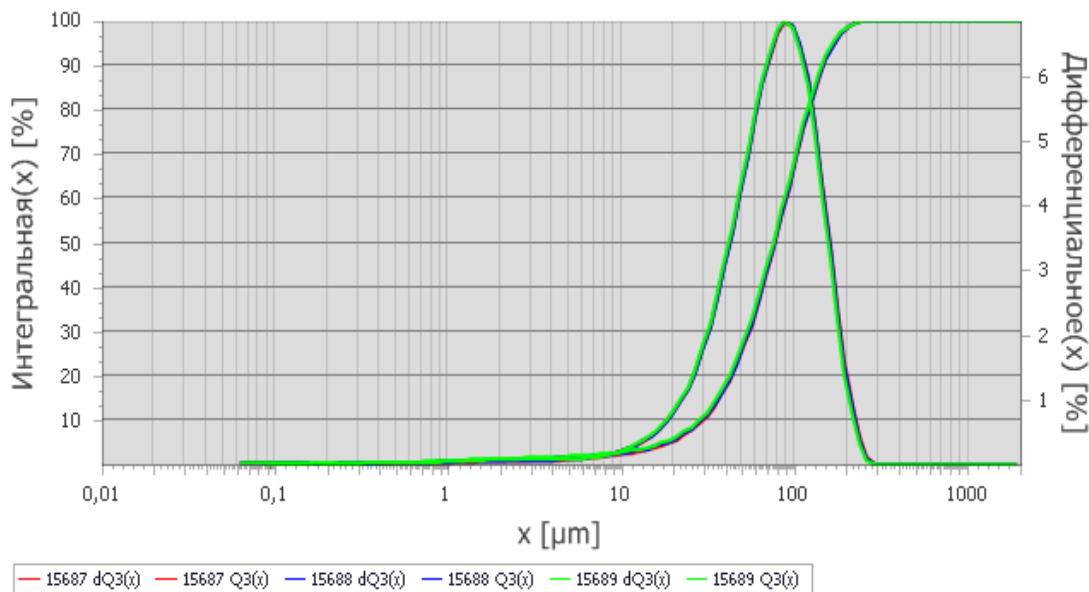


Рисунок 1 – Кривая распределения частиц по размеру

Предъявляемое требование к полученному порошку по гранулометрическому составу: значение D10 не более 10 мкм, D50 не более 40 мкм, D90 не более 70 мкм. На кривых распределения частиц по размеру не допускается присутствие вторых и третьих мод, иными словами, распределение должно быть моодисперсным.

Отчет по проведенной лабораторной работе оформить в соответствии с приложением А.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность метода обратного гетерофазного соосаждения?
2. Есть ли различия в катионном составе раствора солей иттрия, иттербия и алюминия и составе оксигидратов?
3. Назовите основные факторы влияющие на отклонение катионного состава оксигидратов YAG:Yb от заданных значений?
4. С чем связана необходимость использования избытка аммиака при синтеза оксигидратов состава YAG:Yb?

5. Рассчитайте атомную и массовую долю легирующей примеси в иттрий-алюминиевом гранате, который может получиться из синтезированного в лабораторной работе оксигидрата?

Рекомендуемая литература

1. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им.А.М.Горького», 2007. 79с.
3. Гаранин, С.Г. Оптическое материаловедение и технология/С.Г. Гаранин, А.А. Жилин, Н.Н. Рукавишников //Оптический журнал, 2010, Т.77, № 9, С. 52 – 68.
4. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов /М. Д. Михайлов. СПб. Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
5. Суздаlev, И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

Форма отчета по проведенной лабораторной работе № 3:

Синтез слабоагломерированных порошков оксигидратов состава $YAG:Yb$ методом обратного гетерофазного соосаждения

Перед началом синтеза выполнить количественные расчеты составов: водного раствора солей, водного раствора осадителя и раствора для отмывки порошка. Все расчеты привести в отчете.

Содержание эксперимента, характеристика используемых реактивов, значения контролируемых параметров оформляются в виде таблицы-протокола эксперимента.

Таблица 1 – Протокол эксперимента

Дата _____		Исполнители: _____		
Шифр образца _____		_____		
Содержание Yb , ат. % _____		_____		
Исходные соли	Номер партии	ППП, %	Масса расчетная, г	Масса фактическая, г
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Chemical Point) 2				
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Chemical Point)				
$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Chemical Point)				
Параметры процесса				
Наименование параметра		Количественные значения		Примечание
Фиксированные параметры процесса				
1	Расчетная масса $YAG:Yb$, г			
2	Объем разбавленного раствора, мл			
3	Объем осадителя, л			
4	Давление газового потока, бар			
5	Высота расположения распылителя, см			
6	Объем ацетона, мл			
7	Температура осадителя, °C			
8	Время начала выпаривания/время окончания выпаривания			
Параметры процесса, определяемые в ходе эксперимента				
9	Температура насыщенного раствора, °C			
10	Объем насыщенного раствора, мл			
12	Объем воды на отмывку, л			
Время сушки в сушильном шкафу.				

Результаты эксперимента.

Результаты эксперименты оформляется в виде таблицы 2.

Таблица 2 – Характеристики синтезируемого порошка

№ п/п	Шифр образца	Состав порошка	Характеристика порошка (цвет, запах, сыпучесть)	Масса порошка, г	Влажность порошка, %

Результаты исследований порошка.

Результаты должны содержать описание: метод исследования, используемые установки, приборы и программное обеспечения. Указать режимы, при которых проводили исследования. Полученные данные представить в виде таблиц и графиков. Дать характеристику синтезированному порошку на соответствие требуемым характеристикам.

Выводы.

Лабораторная работа №4 «Обратное гетерофазное соосаждение порошков оксигидратов капельным методом»

Цель: Изучить базовую технологическую операцию технологии изготовления оптической керамики на основе YAG:Er:Yb связанную с синтезом порошков оксигидратов капельным методом

Задачи:

9. Рассчитать массы навесок солей для приготовления водного раствора в стехиометричном соотношении катионов граната.
10. Рассчитать состав осадителя и раствора для отмывки.
11. Приготовить раствор солей для осаждения.
12. Приготовить водный раствор осадителя.
13. Провести процесс осаждения раствора солей в раствор осадителя, провести отмывку порошка.
14. Провести сушку порошка оксигидратов.
15. Провести исследования свойств порошка: гранулометрический состав порошков оксигидратов методом лазерной дифракции, структурно-фазовый состав методом рентгеновской дифракции, морфологию порошка оксигидратов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).
16. Оформить отчет согласно приложению.

Аппаратура и материалы

Для приготовления раствора солей используются следующие реактивы, материалы, оборудование (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристика реактивов, материалов, оборудования

№ п/п	Наименование оборудования, материалов	Требования к оборудованию, материалам
1	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$
2	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$

3	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Chemical Point)	Содержание основного вещества $\geq 99,99\%$
4	Стакан лабораторный низкий, шкала	Объем – 400 см ³ Isolab Германия
5	Чашка кристаллизационная	230 мм, 3500 мл, Duran, Германия
6	Мерный цилиндр высокий, объем –100 см ³ , класс А	ГОСТ 1770-74
7	Стакан лабораторный низкий с ручкой	Объем – 1000 мл Isolab Германия
8	Стакан лабораторный низкий	Объем – 100 мл Isolab Германия
9	Ложка фарфоровая	Нестандартизированная
10	Мешалка магнитная с подогревом (до 380 °С)	Нестандартизированная
11	Термометр с вложенной шкалой (от 0 °С до 150 °С)	ГОСТ Р 50118-92
12	Весы электронные лабораторные общего назначения	ГОСТ 24104-88
13	Стол рабочий	Нестандартизированный
14	Штатив металлический лабораторный для закрепления химической посуды и оборудования	Нестандартизированный

Указания по технике безопасности

Все операции синтеза проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

Методика и порядок выполнения работы

При выполнении лабораторной работы соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление: (84,0 – 106,7) кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха: не более 80% при температуре 25°C;
- напряжение в сети: от 187 до 242 В;
- частота переменного тока: (50 ± 1) Гц.

1. Синтез порошков включают следующие этапы:

- расчет массы исходных солей для получения порошков заданного состава;
- приготовление раствора солей;
- расчет состава осадителя;

- приготовление раствора осадителя;
- расчет состава раствора для отмывки порошка;
- приготовление раствора для отмывки порошка;
- синтез порошка прекурсора состава $YAG:Yb$ капельным методом в раствор осадитель;
- отмывка порошка прекурсора;
- сушка порошка прекурсора;
- исследование свойств порошка (гранулометрического состава, фазового состава).

1.1 Расчет необходимой массы исходных солей для получения порошков заданного состава

Расчет проводится на необходимую массу порошка $m_{пор.} (Y_{1-x} Yb_x)_3 Al_5 O_{12}$ и задаваемую концентрацию Yb . Исходные данные для проведения расчета приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Исходные данные, необходимые для расчета необходимой массы исходных солей

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Необходимая масса порошка $(Y_{1-x}Yb_x)_3Al_5O_{12}$	$m_{пор.}$, г	10
Концентрация Yb	ат.% (x)	10
	Формульные единицы, (y).	0,3
Молярная масса Y_2O_3	$M_{Y_2O_3}$, г/моль	225,8
Молярная масса Yb_2O_3	$M_{Yb_2O_3}$, г/моль	394,08
Молярная масса Al_2O_3	$M_{Al_2O_3}$, г/моль	101.96
Процент потерь при прок. $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	ППП $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, %	69,2532
Процент потерь при прок. $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	ППП $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, %	55,381
Процент потерь при прок. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	ППП $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, %	86,4958

Провести расчет молярной массы $M_{YAG:Yb}$ для заданной концентрации иттрия *ат. %*:

$$M_{YAG:Yb} = 1,5 \cdot ((1-x/100) \cdot M_{Y_2O_3} + x/100 \cdot M_{Yb_2O_3}) + 2,5 \cdot M_{Al_2O_3} \quad (1)$$

Провести расчет массовых долей оксидов для каждого из используемых компонентов:

$$\omega_{Y_2O_3} = (1,5 - y/2) \cdot M_{Y_2O_3} / M_{YAG:Yb} \quad (2)$$

$$\omega_{Yb_2O_3} = (y/2 \cdot M_{Yb_2O_3}) / M_{YAG:Yb} \quad (3)$$

$$\omega_{Al_2O_3} = (2,5 \cdot M_{Al_2O_3}) / M_{YAG:Yb} \quad (4)$$

Используя полученные значения мольных долей и определенные экспериментально значения ППП, провести расчет необходимых масс (*m*, г) исходных солей:

$$m \cdot Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Y_2O_3}) / ((100 - ППП_{Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}) / 100) \quad (5)$$

$$m \cdot Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Yb_2O_3}) / ((100 - ППП_{Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O}) / 100) \quad (6)$$

$$m \cdot Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = (m_{пор} \cdot \omega_{Al_2O_3}) / ((100 - ППП_{Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O}) / 100) \quad (7)$$

Рассчитанные значения занести в соответствующую строку протокола (форма протокола представлена в Приложении Б) с точностью 0,001 г.

1.2 Приготовление растворов: солей, осадителя и раствора для отмывки

1.2.1 Подготовка навесок солей

На электронных весах *GASX-220* с точностью до 0,001 г взвесить навески солей в соответствии с расчетными значениями масс $m \cdot Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; $m \cdot Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$; $m \cdot Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

Взвешивание солей проводить в лабораторных стаканах ($V = 100 \text{ см}^3$), использовать фарфоровую или любую другую неметаллическую ложку. **ВНИМАНИЕ!** Соли взвешивать в отдельных стаканах!

1.2.2 Приготовление раствора солей

Рассчитать объем деонизированной воды для полного растворения расчетной массы солей, данные о растворимости солей указаны в таблице 3.

Таблица 3 – Данные о растворимости исходных солей прекурсоров при температуре 20 °С

п/п	Наименование соединения	Химическая формула	Растворимость, г /100 мл H ₂ O
1	Нитрат алюминия 9-водный	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	73,9
2	Нитрат иттрия 6-водный	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	123
3	Нитрат иттербия 5-водный	Yb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	239

1.2.3 Приготовление водного раствора осадителя

1) В стакан объёмом 5000 мл поместить 25 мл 25 % раствора аммиака с помощью мерного цилиндра объёмом 100 мл, затем добавить 800 мл деионизованной воды, используя мерный стакан объёмом 100 мл.

2) Раствор перемешать стеклянной палочкой.

3) Определить *pH* среды раствора осадителя, используя *pH*-метр.

4) Довести *pH* среды раствора осадителя до значения 10,5 с помощью 5 мл концентрированной соляной кислоты *HCl*, используя мерный цилиндр объёмом 50 мл.

5) Полученный раствор осадителя хранить в емкости с крышкой в холодильном шкафу при температуре 0 ± 5 °С.

1.2.4 Приготовление 20 % водно-спиртового раствора для отмывки осажденных оксигидратов

1) Для отмывки полученных оксигидратов необходимо приготовить 3 л 20 % водно-спиртового раствора.

2) В мерный стакан объёмом 5000 мл поместить 200 мл этилового спирта (95 %), довести объем деионизованной водой до метки 3000 мл и перемешать раствор стеклянной палочкой.

3) Полученный раствор хранить в емкости с крышкой при температуре 0 ± 5 °С.

1.2.5 Приготовление раствора солей для осаждения оксигидратов

Для осаждения оксигидратов необходимо приготовить раствор солей с концентрацией 0,15 моль/л по алюминию.

1) Рассчитать навески солей для получения 6 г керамического порошка с составом $Y_{3-x-z}Yb_xEr_zAl_5O_{12}$, с учетом потерь при прокаливании исходных солей.

Таблица 4 – Варианты составов (Вариант получить у преподавателя)

	A	B	C	D	E	F	G	H
X	0.1	0.2	0.3	0.4	0.3	0.3	0.15	0
Z	0.1	0.05	0.02	0.03	0.03	0.06	0.03	1.5

2) Приготовить навески солей в соответствии с расчётными значениями масс, используя мерные стаканы ($V \leq 250 \text{ см}^3$), электронные весы с точностью взвешивания до 0,001 г.

3) Перенести навески солей в мерный стакан объёмом 2000 мл, омывая деионизованной водой стенки стаканов, использованных для взвешивания.

4) Довести объем раствора деионизированной водой до отметки 400 мл, установить стакан на магнитную мешалку и перемешивать раствор до полного растворения солей.

5) Полученный раствор солей хранить в закрытой колбе при комнатной температуре в вытяжном шкафу.

Таблица 5 – Массы навесок исходных солей для синтеза 23 г керамического порошка на основе YAG: ~ 15 ат.% Yb^{+3} /~ 3 ат.% Er^{+3}

Наименование соли	$YCl_3 \cdot 6H_2O$	$YbCl_3 \cdot 6H_2O$	$ErCl_3 \cdot 6H_2O$	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$(NH_4)_2SO_4$
Массы навесок, г	27,7954	6,5527	1,2468	43,2051	12,685

1.3 Осаждение оксигидратов капельным методом

- 1) Собрать систему для осаждения оксигидратов капельным методом по схеме, приведенной на рисунке 4.3.
- 2) Приготовленный раствор осадителя поместить по 600 мл в 4 стакана объемом 800 мл каждый.
- 3) Установить стаканы с раствором осадителя на магнитные мешалки, в каждый стакан поместить якорь для магнитной мешалки.
- 4) Включить магнитную мешалку, установить скорость перемешивания $600 \div 700$ об/мин.
- 5) Поместить соединительные трубки в соответствующие стаканы (рисунок 4.3) и включить перистальтический насос, установив скорость $8 \div 9$ об/мин.
- 6) Скорость подачи раствора солей в осадитель не должна превышать 4 мл/мин.
- 7) После окончания осаждения оксигидратов отключить магнитные мешалки, перистальтический насос. Соединительные трубки промыть водой и высушить.

1.4 Гомогенизация и старение осажженных оксигидратов

- 1) Слить пульпу осажженных оксигидратов в стакан объемом 5000 мл.
- 2) Установить винт вертикальной мешалки в заполненный пульпой стакан (использовать фторопластовый винт или стеклянный).
- 3) Включить мешалку, установить частоту вращения винта 1000 об/мин.
- 4) Перемешивать пульпу в течение двух часов.
- 5) После окончания времени старения, отключить мешалку, винт тщательно вымыть и высушить.

1.5 Отмывка осажженного порошка оксигидратов

1) Взвесить четыре полипропиленовых стакана, предназначенных для центрифугирования.

2) Заполнить стаканы для центрифугирования маточным раствором оксигидратов не более, чем на 90 % от объема стакана и поочередно взвесить. Не допускается расхождение масс стаканов более чем на 10 г.

3) Установить стаканы в центрифугу.

4) На панели управления установить частоту вращения 2500 об/мин.

5) Нажать кнопку «Пуск».

6) Центрифугирование продолжать 20 минут.

7) После полной остановки центрифуги открыть крышку, извлечь стакан.

8) Слить верхний слой.

9) В стакан с осадком прилить 20 % водно-спиртовой раствор, стакан должен быть заполнен на 90 % объёма.

10) Стеклой палочкой перемешать смесь до получения однородной суспензии.

11) Взвесить каждый из четырех стаканов для предотвращения разбалансировки при центрифугировании, расхождения между массами стаканов не должно превышать 10 г.

12) Установить стаканы в центрифугу и повторить переходы 3 – 7.

13) Для полной отмывки оксигидратов использовать 12 л 20 % водно-спиртового раствора.

1.6 Сушка осажденного порошка оксигидратов

1) Включить сушильный шкаф, установить температуру нагрева 50 °С.

2) Отмытые оксигидраты перенести в керамическую выпарную чашу объемом 500 мл.

3) Установить выпарную чашу в разогретый до 50 °С сушильный шкаф.

4) Оксигидраты сушить при температуре 50 °С не менее 16 часов.

5) По истечению 16 часов провести контроль остаточной влажности гравиметрическим методом, используя влагомер:

5.1) На алюминиевую подложку отобрать пробу порошка массой $1,02 \pm 0,02$ г.

5.2) Результаты измерения зафиксировать в протоколе технологической операции «Обратное гетерофазное соосаждение порошков оксигидратов» (приложение В).

6) Если остаточная влажность более 5 %, продолжить сушку порошка

7) Порошок оксигидратов с влажностью ≤ 5 % измельчить в керамической ступке, затем протереть через сито с размером ячейки 100 мкм.

8) Порошок пакетировать в полиэтиленовые пакеты с замком *zip-lock*, взвесить на весах с точностью взвешивания до третьего знака после запятой и идентифицировать. Идентифицирующая надпись наносится на прямоугольную бирку размером не менее 20×20 мм из самоклеящейся бумаги. Идентифицирующая надпись должна содержать номер образца, дату окончания процесса сушки, массу порошка. После нанесения надписи наклеить бирку на пакет с порошком.

9) Отобрать из пакета навеску порошка массой не менее 1 г для контроля параметров промежуточного материала. Пробу порошка пакетировать и идентифицировать.

10) Занести данные в «Журнал регистрации образцов для проведения физико-химических исследований» (Приложение Н). Передать пакет с порошком на стадию контроля параметров (таблица 2.1).

Таблица 6 – Контролируемые параметры промежуточных материалов на технологических операциях получения образцов оптической керамики состава $YAG: \sim 15 \text{ ат.}\% Yb^{+3}/\sim 3 \text{ ат.}\% Er^{+3}$

Контролируемый параметр	Частота контроля	Масса исследуемого материала	Выходные параметры, единицы измерения, допустимые значения	Аналитическое оборудование для контроля параметров	НД для контроля параметров
2	3	4	5	6	7

Гранулометрический состав	Каждая партия	1 г	$D_{10} = 3,0 \div 5,0$ мкм $D_{50} = 18,0 \div 22,0$ мкм $D_{90} = 45,0 \div 55,0$ мкм	Лазерный анализатор размеров частиц <i>Analysette 22 MicroTec</i>	Методика
Влажность	Каждая партия	1 г	$W \leq 5 \%$	Влагомер <i>PSE MB-60C Series</i>	Руководство по эксплуатации

11) Поместить пакет с оставшимся порошком на хранение в вакуумный эксикатор.

Контрольные вопросы

1. В чем сущность изученного метода ?
2. Есть ли различия в катионном составе раствора солей иттрия, иттербия и алюминия и составе оксигидратов?
3. Назовите основные факторы влияющие на отклонение катионного состава оксигидратов YAG:Yb от заданных значений?
4. С чем связана необходимость использования избытка аммиака при синтеза оксигидратов состава YAG:Yb?
5. Рассчитайте атомную и массовую долю легирующей примеси в иттрий алюминиевом гранате, который может получиться из синтезированного в лабораторной работе оксигидрата?

Рекомендуемая литература

1. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им.А.М.Горького», 2007. 79с.
3. Гаранин, С.Г. Оптическое материаловедение и технология/С.Г. Гаранин, А.А. Жилин, Н.Н. Рукавишников //Оптический журнал, 2010, Т.77, № 9, С. 52 – 68.

4. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов /М. Д. Михайлов. СПб. Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
5. Суздалев, И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5 «Дезагрегация порошков оксигидратов в планетарной мельнице»

Цель: Изучить основы процесса дезагрегации порошка оксигидратов с использованием планетарной мельницы.

Задачи:

1. Рассчитать соотношение компонентов размольной среды.
2. Приготовить навески компонентов размольной среды.
3. Провести процесс дезагрегации порошка на планетарной мельнице.
4. Провести исследование дисперсионных свойств порошка:
 - гранулометрический состав порошка;
 - морфологические свойства.
5. Провести сушку порошка оксигидратов.
6. Оформить отчет согласно приложению.

Теоретическое обоснование

Технология получения оптической керамики состоит из последовательных операций: синтез керамического порошка, дезагрегация, формование и вакуумное спекание. При синтезе керамического порошка большое внимание уделяется технологическим аспектам, позволяющим получать стехиометричный, монодисперсный, мало агломерированный, нанокристаллический порошок. Формование и спекание обеспечивают плотность, пористость и физико-механические свойства керамики, которые напрямую зависят от свойств исходного керамического порошка, его гранулометрического состава, морфологии и удельной поверхности. Характер и поведение агломератов, которые образуют порошок, имеют основное влияние на микроструктуру компакта, поэтому основной характеристикой керамического порошка, зависящей от размера и морфологии его частиц, является способность к спеканию.

Как известно, агрегированный порошок мало пригоден для получения качественной керамики. Присутствие плотных агрегированных частиц различной формы и

размера приводит к образованию пор и иных дефектов в структуре керамики, тем самым значительно снижает оптические свойства материала. Движущей силой агломерации наночастиц является стремление минимизировать поверхностную энергию. В идеале при отсутствии помех частицы объединяются с образованием крупных агрегатов, представляющих, по существу, разновидность компактного состояния с образованием агломератов. Поэтому, дезагрегация (измельчение) является обязательным процессом технологии оптической керамики.

Дезагрегация порошка – это разрушение агрегатов путем механического воздействия мелющих тел. Суть процесса состоит как в разрыве поверхностного слоя материала, для которого сила связи частиц определяется поверхностной энергией, так и в разъединении внутренних частиц материала, которые связаны между собой объемными силами сцепления.

Из всего многообразия механических измельчителей для получения мало агломерированных порошков применяются аппараты следующих типов: шаровые, в том числе вибрационные и планетарные мельницы; мельницы перемешивающего типа (бисерные и т.д.); высокоскоростные (коллоидные, центробежные, дисковые, аттриторы); струйные агрегаты. По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола. По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому. При помоле по открытому циклу материал не выгружают из мельницы до тех пор, пока его гранулометрический состав не будет соответствовать заданному. При помоле по замкнутому циклу продукт, выходящий из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения.

Мокрый помол и применение поверхностно-активных веществ (ПАВ)

При сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до 200°C и выше), а также десорбция молекул воды с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен.

При помоле применяют жидкую среду – воду и добавки – поверхностно-активные вещества, играющие роль понизителей твердости. При этом происходят одновременно два процесса: понизители твердости, сорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение их пределов упругости, текучести и прочности и тем самым облегчают помол; жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин. Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную стадию. ПАВ – вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с достаточно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины и т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы воды, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды. Опытным путем установлено, что для каждого ускорителя помола существует оптимальная концентрация, обычно в пределах 0,02 – 0,2% по массе.

Процесс мокрого тонкого помола имеет затухающий характер.

В процессе реального помола размер частиц уменьшается по следующим причинам:

- 1) по мере измельчения в материале становится все меньше дефектов, поэтому он становится прочнее;
- 2) мелкий материал амортизирует, поэтому размолотый материал нужно сразу же выводить из среды измельчения;
- 3) вследствие повышения внутренней энергии высокодисперсные частицы при механическом воздействии мелющих тел после достижения некоторого состояния прекращают измельчаться, наблюдается обратный процесс – образование довольно прочных конгломератов частиц, их слипание под действием адгезионных сил. В

этом проявляется стремление системы противостоять внешнему воздействию и снизить уровень внутренней энергии, поскольку при агрегации происходит частичная компенсация свободных химических связей поверхностных атомов (ионов).

Кинетика процесса дезагрегации

На уровне субмикронных частиц становятся значительными когезионные силы. Поэтому при сухом механическом измельчении при достижении определенного размера частиц устанавливается равновесие в гранулометрическом составе материала: частицы из разрушенных агломератов снова коагулируют. Для уменьшения этого явления процессы измельчения ведутся в диспергирующей среде (жидкости или газе). Эффективным приемом улучшения качества измельчения материалов является добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это позволяет избежать явления самозалечивания трещин в частицах за счет адсорбции на вновь возникающих поверхностях молекул жидкостей и ПАВ и их расклинивающего действия. Наличие адсорбирующих веществ усиливает действие разрушающих сил, в традиционных шаровых мельницах мокрого помола получение высокодисперсных порошков возможно только путем длительного (до нескольких суток) помола. Относительно крупные частицы измельчаются до микронных и менее размеров только поэтапным путем. При этом на каждом этапе проводится уменьшение размера мельющих тел. В процессе измельчения по мере увеличения площади удельной поверхности частиц (уменьшения среднего размера частиц) повышается вязкость дисперсионной системы «жидкая среда + частицы» и соответственно существенно снижается скорость измельчения, что ведет к увеличению энергозатрат.

Принцип работы планетарной мельницы

Использование планетарной мельницы в технологии получения порошков для оптической керамики считается наиболее эффективным. Измельчение происходит вследствие удара со скольжением измельчающих тел по материалу, либо удара с поворотом дробящего тела относительно оси (ударно-истирающий способ).

Измельчаемый материал дробится и растирается измельчающими шарами в двух или в четырех размольных стаканах. На содержимое размольного стакана, состоящее из измельчаемой массы и мелющих шаров, действует как центробежная сила вращения стаканов вокруг их собственной оси, так и центробежная сила вращающегося опорного диска. Так как направления собственных вращений размольных стаканов и опорного диска противоположны друг к другу, центробежные силы действуют то в одинаковом, то в противоположном направлениях. При этом происходит процесс перекатывания мелющих шаров по внутренней кромке стакана (измельчение осуществляется трением) и затем отрыв и свободное движение шаров и измельчаемого материала через размольный стакан с последующим ударом о противоположную внутреннюю стенку (ударное воздействие). Благодаря результирующей центробежной силе мелющие шары достигают 40-кратного ускорения силы тяжести. Использование размольного стакана с тефлоновым уплотняющим кольцом позволяет предотвратить потери материала при измельчении его в виде суспензии.

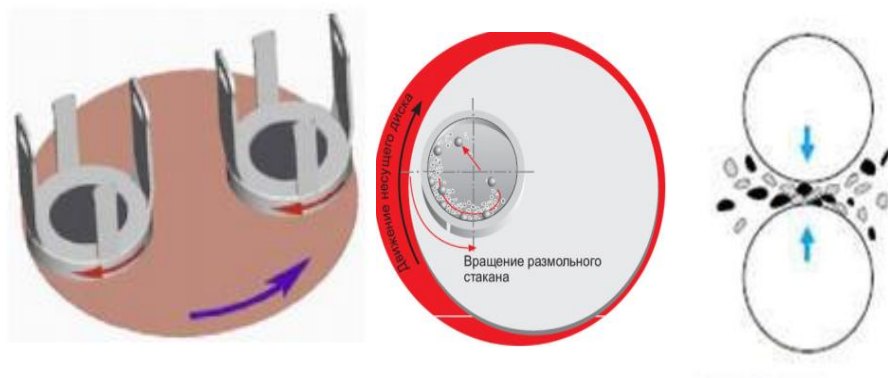


Рисунок 1 – Схема измельчения порошка в планетарной мельнице

Тип мельницы, форма и размер размольных тел, материал размольных тел и размольного барабана выбирают исходя из свойств дезагрегируемого порошка. Способ измельчения: сухой или мокрый, а также состав размольной среды, соотношение «т:ж» и соотношение размольных тел к порошку определяются экспериментально. Эффективность процесса дезагрегации оценивается результатами исследования гранулометрического состава и снимков РЭМ.

Исследование свойств дезагрегированных порошков

Свойства керамического порошка, пригодного для получения оптической керамики, описывают его характеристиками: гранулометрический состав, средний размер частиц и их морфология.

Под гранулометрическим составом понимают распределение частиц по размеру, при этом подразумевая дифференциальный закон распределения (рисунок 2), в это понятие входит характеристика среднего размера частиц, фракционный состав, значение удельной поверхности (отношение межфазной поверхности порошка к его объему или массе). Гранулометрический состав выражают как процентное содержание в порошке частиц с определенным размерным диапазоном. Диапазон с заданными минимальным и максимальным значениями размера частиц называют фракцией. Размер частиц d , мкм, можно выразить, как:

$$d = \frac{a + b}{2}$$

где a и b – величины сторон охватывающего частицу прямоугольника.

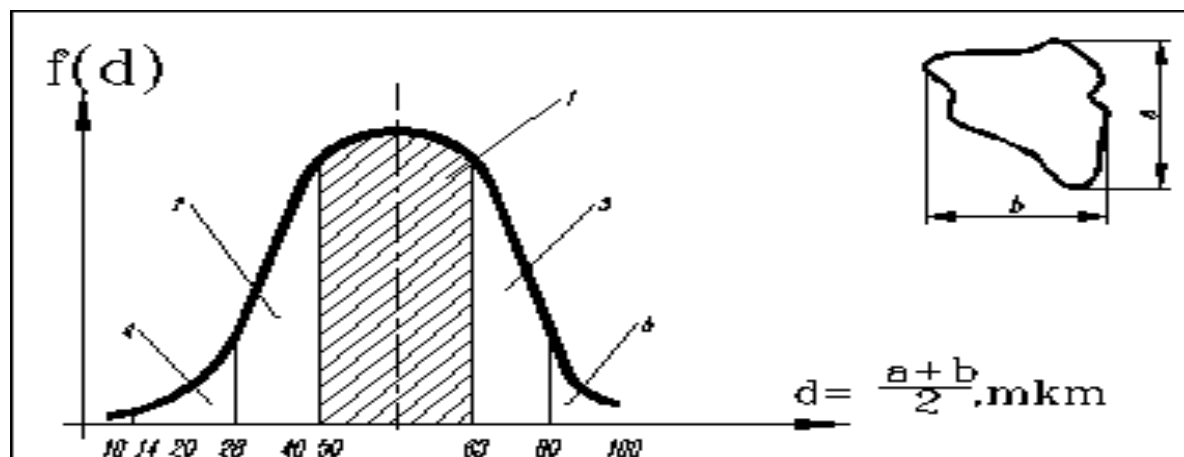


Рисунок 2 – Дифференциальная кривая распределения частиц по фракциям: 1 – основная фракция; 2 – смежная фракция; 3 – крупная фракция; 4 – мелкая фракция; 5 – предельная фракция

Методы определения гранулометрического состава порошков

Методы определения гранулометрического состава самые разнообразные. Рассмотрим несколько, имеющих часто практическое применение: это ситовой

метод, седиментационный, из современных методов – лазерная дифракция и электронная растровая микроскопия.

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Выбор метода определяют химические и физические свойства исследуемого порошка и диапазоном измерения (таблица 1).

Таблица 1 – Диапазоны измерения гранулометрического состава порошков для различных методов анализа

Метод	Диапазон крупности, мкм
Фотограмметрия	2 000 000 – 1
Ситовый анализ	300 000 – 5
Седиментационный	40 – 1
Седиментационный центробежный	5 – 0,05
Оптическая микроскопия	50 – 0,2
Электронная микроскопия	5 – 0,001
Лазерное рассеяние	1000 – 0,01

Ситовой метод – один из ранних методов гранулометрического анализа, преимущества метода: простота и дешевизна. Однако, использование этого метода оправдано только для крупнозернистых или грубодисперсных порошков, с размером частиц от 5 мкм, преимущественно сферической формы. Ситовой анализ не предназначен для исследования эмульсий, а результаты исследования ситовым методом порошков, с вытянутой или игольчатой формой частиц, может иметь противоречивый характер в части воспроизводимости результата.

Ситовой анализ основан на механическом разделении частиц по размеру (по фракциям) на ситах с ячейками различной величины. Для ситового метода принята стандартная шкала сит по ГОСТ 3584-73, номер каждого сита соответствует номинальному размеру (в микронах) стороны ячейки сита. Определение гранулометрического состава ситовым методом имеет стандартизированный порядок, например, для металлических порошков предписывает порядок

проведения ситового анализа ГОСТ 18318, для огнеупорного мертеля ГОСТ ISO 13765-5-2017. Схема работы установки для ситового анализа приведен на рисунке 3. Содержание в образце фракции рассчитывается как отношение веса каждой фракции (остатка на сите) к весу всего образца и выражается в процентах.

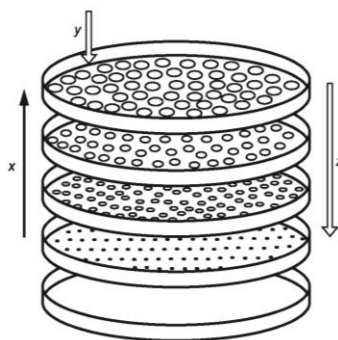


Рисунок 3 – Схема устройства для ситового анализа: x – направление увеличения размера отверстий; y – загрузка порошка; z – направление движения порошка

Седиментационный метод также, как ситовый, считают традиционным и используется для гранулометрического анализа многие годы. Используется метод для анализа порошков и суспензий с размером частиц 1 – 2 мкм, а полученные результаты анализа зачастую искажены (занижены). Погрешность измерения связана со скоростью и временем оседания частиц различного размера. Так более крупные частицы оседают быстрее и наоборот. Размер частиц определяют расчетным путем на основе закона Стокса. Суть метода заключается в разделении частиц по размеру в суспензии, для этого определяют скорость оседания частиц по скорости накопления осадка порошка, оседающего из суспензии. При проведении анализа через определенный промежуток времени выполняют взвешивание выпавшего осадка, отбирая его с помощью пипетки (рисунок 4). Таким образом, получают зависимость массы осажденных фракций порошка от времени, которая используется для расчета массовой доли фракций (частиц разных размеров).

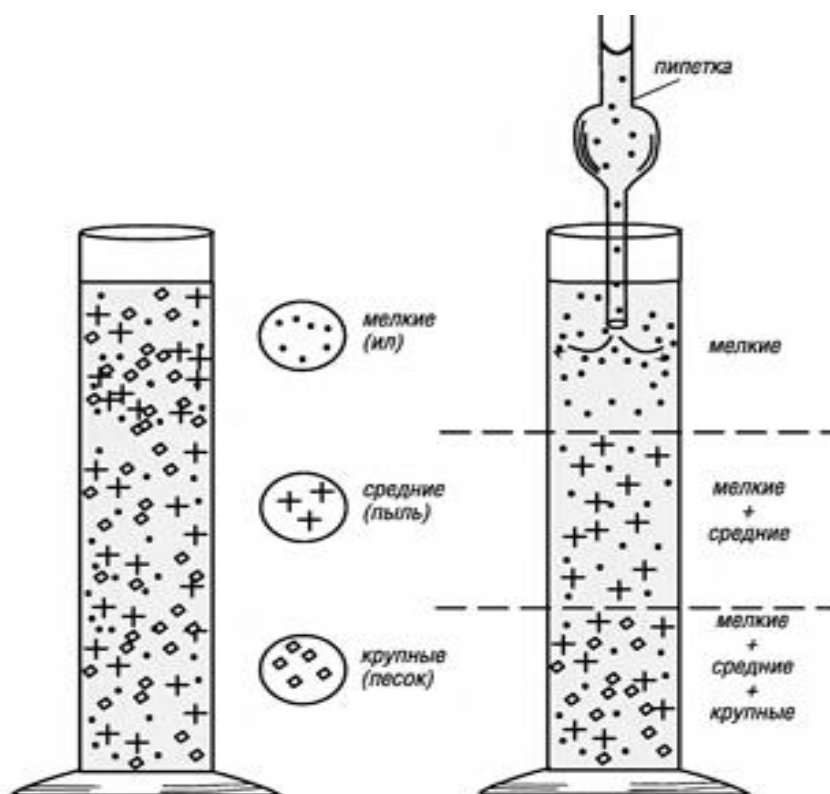


Рисунок 4 – Схема определения фракций гранулометрического состава седиментационным методом

Данный метод имеет несколько недостатков: длительность анализа, продолжительность седиментации может достигать суток, что осложняет любой повторный анализ. Также, с увеличением времени анализа увеличивается возможность агломерации материала и снижается достоверность проводимого исследования.

Микроскопия

Оптическая микроскопия – метод, который позволяет оператору наблюдать действительные частицы, их размеры и форму. Поэтому этот метод позволяет решать, достигнута ли хорошая дисперсия и присутствуют ли в системе агломераты. Приборное обеспечение для оптической микроскопии сравнительно недорого. Использование же достаточно дорогих электронных микроскопов в сочетании с системами обработки изображения позволяет анализировать химический состав фаз, а также с помощью современных программных средств

обрабатывать сохраненное в электронном виде изображение. Однако интересно заметить, что 1 г материала, состоящий из частиц размером 10 мкм и плотностью 2,5, содержит 760×10^6 частиц. При таком количестве частиц невозможно рассмотреть каждую частицу в отдельности. Случайные и систематические погрешности при использовании этого метода возникают из-за непредставительного пробоотбора, статистики подсчетов и ошибочной идентификации фаз оператором. Систематические ошибки из-за неправильной идентификации размера частиц обычно превышают погрешности статистики подсчета и приводят к тому, что у разных операторов при анализе одного материала получаются разные результаты. Все эти факторы говорят о невозможности использования оптической микроскопии в качестве метода для рутинного дисперсионного анализа в условиях производства. Кроме того, если измеряется массовое распределение, то отклонения в результатах могут сильно возрасти – пропуск или игнорирование одной частицы размером 10 мкм равнозначно потере или пропуску 1000 частиц с размером 1 мкм.

Электронная микроскопия требует сложной пробоподготовки образцов и поэтому является достаточно медленным методом для дисперсионного анализа в условиях производства. В оптическом микроскопе можно рассмотреть ограниченное количество частиц (в среднем 2000 частиц в день, при условии, что работает опытный оператор) и оператор достаточно быстро утомляется.

Лазерная дифракция

Лазерная дифракция или более точно Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) становится приоритетным стандартным методом определения дисперсности частиц во многих отраслях промышленности. Большинство лазерных дифракционных анализаторов позволяют определять дисперсность частиц в диапазоне от 0,1 до 2000 мкм. Технология лазерного измерения размеров частиц была создана в начале 70-х годов прошлого столетия. С тех пор сменилось несколько поколений приборов, и современные модели позволяют решать любые задачи по анализу размеров частиц и отличаются высокой точностью анализа и легкостью в эксплуатации. Практически любые типы анализируемых материалов

могут быть использованы благодаря широким методическим разработкам. Высокая точность измерения – предусмотрен автоматический расчет обратного рассеивания по теории Ми для сферических частиц и патентованный расчет Ми для частиц неправильной (игольчатой) формы. Разрешение – уникальная система трех лазеров в сочетании с оптическим мультidetектором позволяет получать разрешение высокой точности во всем рабочем диапазоне прибора. Стабильность параметров – фиксированное положение лазеров и детекторов обеспечивает стабильные характеристики в течение длительного времени. Возможность анализа в жидкой и сухой средах – прибор комплектуется устройствами ввода пробы в соответствующей среде, которые являются легко съёмными и заменяются оператором в течении 2-х минут. Автоматизация – прецизионная автоматика всех операций от пробоподготовки до анализа позволяет минимизировать возможные ошибки и погрешности. При выборе лазерного дифракционного анализатора дисперсности обязательно обратите внимание на то, по какой теории осуществляется анализ данных светорассеяния. В более старых, а также и в некоторых выпускаемых в настоящее время приборах других фирм, анализ осуществляется только по теории Фраунгофера, которая предполагает следующее: размер частиц должен быть значительно больше длины волны используемого света (обычно около 5, т.е. нижняя граница диапазона будет 3 мкм при использовании He-Ne лазера). Частицы различных размеров рассеивают свет с одинаковой интенсивностью. Частицы светонепроницаемы. Использование теории с такими предположениями никогда не будет правильным для очень многих материалов, а для высокодисперсных систем использование этой теории может стать причиной получения неправильных результатов, ошибка в которых может достигать 30% (например, когда относительный показатель преломления частиц пигмента и среды, в которой они находятся, имеют близкие значения) [1 – 4].

Таким образом, рассмотренные методы гранулометрического анализа, а именно ситовой анализ, лазерное сканирование и электронная микроскопия, наиболее эффективны в комплексном применении. Ситовой анализ – единственный способ, позволяющий отделить друг от друга частицы разного размера, электронная

микроскопия – единственный метод, позволяющий оценить морфологию частиц, а лазерное сканирование – наиболее быстрый метод, позволяющий получить информацию о распределении частиц в числовом диапазоне, определить удельную поверхность и средний диаметр частиц [5-8].

Аппаратура и материалы

Оборудование, лабораторная посуда, используемые в лабораторной работе, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Оборудование, лабораторная посуда

Наименование	Основные характеристики
Весы-компараторы <i>VIBRA MCII-1100</i> <i>VIBRA</i> в базовой комплектации	Предел взвешивания 1100 г Дискретность отсчета 0,0002 г Цена поверочного деления 0,001 г Наименьший предел взвешивания не более 0,2 г
Влагомер PSI MB 50	Максимальная навеска 0 – 50 г Температура от 50 – 160°C с шагом 1°C
Шкаф сушильный <i>ШС-200</i>	Диапазон регулируемых температур от +50 до +200°C
Чашка выпарительная фарфоровая № 8	Объем – 1500 мл ГОСТ 9147-80
Мельница лабораторная планетарная <i>Pulverizette 5</i> (с 2 держателями)	Германия, Fritsch Максимальный размер зерна загружаемого материала – 10мм Количество загружаемого материала до 2 × 500 мл Конечная крупность (мокрый помол) $d_{50} < 1$ мкм
Стакан лабораторный низкий с ручкой	Объем – 1000 мл <i>Isolab</i> Германия
Стакан лабораторный низкий	Объем – 100 мл <i>Isolab</i> Германия
Ложка фарфоровая	Нестандартизированная

Указания по технике безопасности

Все операции синтеза проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

Методика и порядок выполнения работы

При выполнении лабораторной работы соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление: $(84,0 - 106,7)$ кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха: не более 80% при температуре 25°C ;
- напряжение в сети: от 187 до 242 В;
- частота переменного тока: (50 ± 1) Гц.

1. Дезагрегация порошка включает следующие этапы:

Последовательность процесса дезагрегации керамического порошка:

- подготовка рабочего места;
- расчет масс размольных тел и размольной среды;
- загрузка размольных стаканов;
- запуск планетарной мельницы;
- выгрузка размольной суспензии;
- сушка размольной суспензии;
- контроль влажности дезагрегированного порошка;
- исследование свойств керамического порошка (гранулометрический состав, морфология, определение размера кристаллита);
- расчет степени агломерации.

1.1 Подготовка рабочего места

Перед началом работы необходимо ознакомиться с регламентом, подготовить оборудование и вспомогательные материалы для проведения лабораторной работы для этого:

- осмотреть оборудование и убедиться в его исправности;
- проверить целостность размольных стаканов и размольных тел (не допускается использование размольных стаканов с трещинами, сколами или глубокими следами истирания; не допускается использование осколков размольных шаров;
- проверить исправность зажимных устройств.

1.2 Расчет масс размольных тел и размольной среды

Расчет проводится на необходимую массу керамического порошка $m_{пор.}$ ($Y_{2,7}Yb_{0,3}Al_5O_{12}$). Исходные данные для проведения расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Исходные данные, необходимые для расчета масс компонентов размольной суспензии

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Необходимая масса порошка ($Y_{2,7}Yb_{0,3}Al_5O_{12}$)	$m_{пор., Г}$	7
Соотношение керамический порошок : размольная среда	Кср.	4,5
Соотношение керамический порошок : размольные тела	Крт.	4,5

Рассчитать массу размольных тел:

$$m(\text{р. т.}) = m(\text{пор.}) \cdot \text{Крт.}$$

где $m(\text{р. т.})$ – масса размольных тел порошка, г; $m(\text{пор.})$ – масса керамического порошка, г; Крт. – коэффициент соотношения масс.

Рассчитать массу размольной среды:

$$m(\text{р. ср.}) = m(\text{пор.}) \cdot \text{Кр. ср.}$$

где $m(\text{р. ср.})$ – масса размольной среды, г; $m(\text{пор.})$ – масса керамического порошка, г; Кср. – коэффициент соотношения масс порошка и размольной среды.

1.3 Загрузка размольных стаканов

1) На электронные весы установить размольный стакан из диоксида циркония объемом 80 см³ и произвести тарирование.

2) В размольный стакан последовательно загрузить (рисунок 5):

- размольные шары диаметром 1,9 – 2,1 мм массой $m(\text{р. т.})$, г;
- керамический порошок массой $7 \pm 0,02$ г;

- этиловый спирт массой $m(\text{р. ср.})$, г.
- массы навесок зафиксировать в протоколе (Приложение).

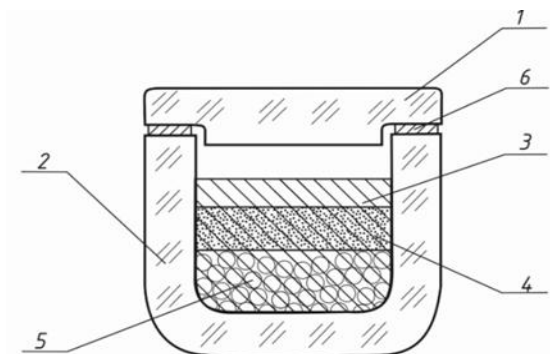


Рисунок 5 – Схема заполнения размольных стаканов: 1 – крышка размольного стакана; 2 – размольный стакан; 3 – размольная среда; 4 – порошок оксигидратов; 5 – размольные шары; 6 – уплотнительное тефлоновое кольцо

3) Установить в углубление крышки размольного стакана плоское тефлоновое кольцо и закрыть стакан крышкой.

4) Заполненный стакан взвесить, значение массы внести в протокол.

5) Аналогично заполнить второй керамический стакан, установить тефлоновое кольцо, крышку и выполнить взвешивание. Значение массы стакана внести в протокол. Расхождение по массе заполненных стаканов не должно превышать 0,5 г.

6) Стеклой палочкой тщательно перемешать компоненты размольной среды, исключая прилипание размольных шаров ко дну стакана.

1.4. Запуск планетарной мельницы

1) Установить размольные стаканы в планетарную мельницу *Pulverisette 5*:

- открыть защитный кожух мельницы;
- установить размольные стаканы в гнезда мельницы и зафиксировать зажимными устройствами в указанной на рисунке 6 последовательности.

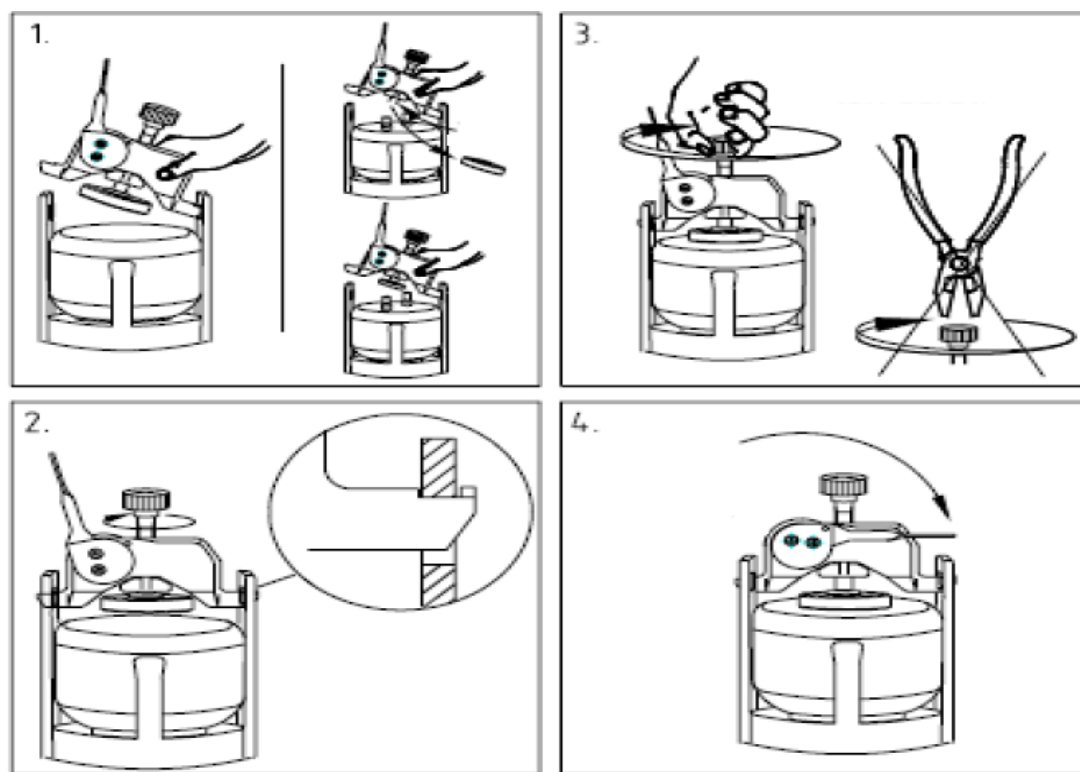


Рисунок 6 – Последовательность фиксации размольных стаканов в гнездах планетарной мельница

2) С помощью панели управления установить режимы измельчения:

– скорость вращения барабанов 150 об/мин.

– время помола 30 минут.

3) Закрыть защитный кожух мельницы.

4) Нажать кнопку START и начать процесс дезагрегации.

1.5 Выгрузка размольной суспензии

1) Открыть крышку размольного стакана и отобрать пипеткой Пастера пробу объёмом $\sim 1 \text{ см}^3$ для контроля гранулометрического состава порошка методом лазерной дифракции.

2) Результаты контроля гранулометрического состава занести в протокол.

3) Через капроновое сито (размер ячеек 600 мкм) слить суспензию в выпарительную чашу.

4) Полученную суспензию передать на стадию сушки.

5) Очистить размольные стаканы от остатков суспензии, промыть деионизованной водой и высушить в сухожаровом шкафу при температуре 50 – 70°C в течение не менее 30 минут.

6) Промыть размольные тела водой, поместить в стеклянный стакан объемом не менее 250 см³, залить раствором соляной кислоты (соотношение $H_2O:HCl = 1:1$), накрыть стакан часовым стеклом и выдержать размольные тела в данном растворе в течение не менее 60 минут.

7) Слить раствор соляной кислоты в раковину, промыть размольные тела деионизованной водой до $pH = 6 - 7$ (контроль pH осуществлять индикаторной бумагой), поместить размольные тела в выпарную чашу и высушить в сухожаровом шкафу при температуре 50 – 70°C в течение не менее, чем 3 часов.

1.6 Сушка дезагрегированного порошка в сушильном шкафу

1) Суспензию в выпарительной чаше поместить в сушильный шкаф и сушить не менее 12 часов при температуре 60°C.

2) На алюминиевую подложку отобрать пробу порошка массой $1,02 \pm 0,02$ г.

3) Провести измерение влажности, зафиксировать данные в протокол.

4) Отобрать из пакета навеску порошка массой не менее 1 г для контроля параметров.

7) Поместить пакет с оставшимся порошком на хранение в вакуумный эксикатор.

1.7 Исследование свойств порошка

Исследование проводится для определения структурно-фазового состава, определения морфологических и дисперсных характеристик порошка.

Исследование морфологии порошка

Исследование морфологии поверхности порошка проводить с целью определения формы и размера частиц порошка, наличия или отсутствия плотных агломератов, отличных от сферической формы. По результатам исследования делается вывод об однородности структуры порошка.

Исследование поверхности порошка проводится методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMN с программным обеспечением Mira TC v. 4.2.14.0.

Метод заключается в сканировании поверхности образца узким пучком электронов для получения информации о структуре поверхности, используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны.

Исследование проводить при величине ускоряющего напряжения 10 кВ в двух режимах:

- в режиме регистрации вторичных электродов с помощью детекторов SE и встроенного в полюсный наконечник колонны In-Beam SE,
- в режиме регистрации обратно отраженных электронов с помощью детектора BSE.

За окончательный результат принимается набор микрофотографий исследуемого образца при различных увеличениях с описанием размеров частиц и их формы. Микрофотографии образцов при различном увеличении с описанием структуры порошка включаются в отчет.

Полученный порошок смеси оксигидратов со стехиометрией граната состава YAG:Yb не должен содержать агломераты, состоящие из наноразмерных частиц размером более 100 мкм.

Исследование гранулометрического состава порошка

Исследование гранулометрического состава проводится с целью определения среднего размера частиц порошка, распределения частиц по размеру, количественного содержания фракций. По результатам исследования делается вывод о дисперсности порошка.

Исследование проводится методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Plus с диапазоном измерения частиц размером $0,08 \div 2000$ мкм и программным обеспечением MaScontrol.

Метод лазерной дифракции основывается на регистрации рассеянного света частиц порошка (или дифракционная картинка), угол рассеяния света универсально пропорционален размеру частиц.

За окончательный результат принимать значение среднего размера D_{50} , значения D_{10} , D_{90} и кривые распределения частиц по размерам, которые наглядно демонстрируют сколько % от общего объема составляют частицы со средним размером (рисунок 7). Описание результатов необходимо включать в отчет.

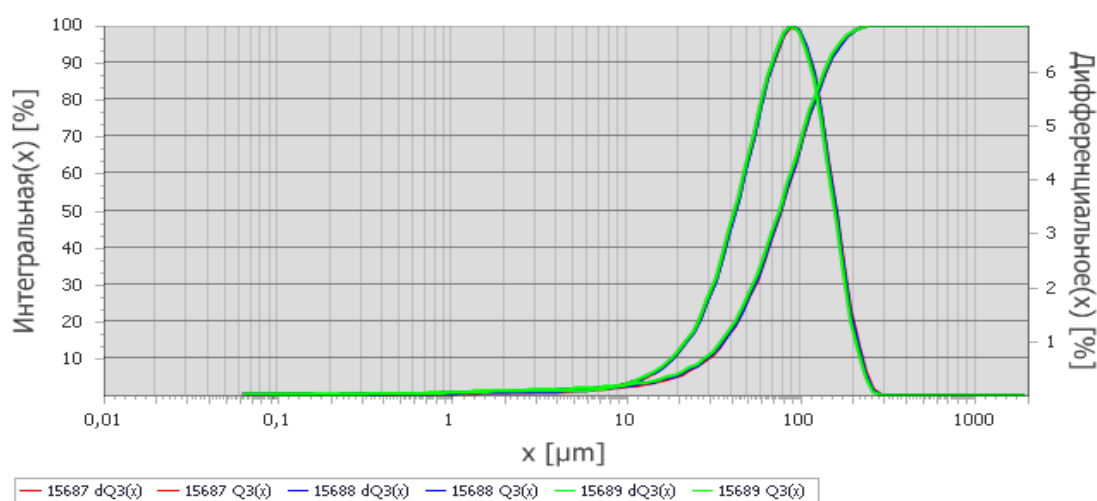


Рисунок 7 – Кривая распределения частиц по размеру

Предъявляемое требование к полученному порошку по гранулометрическому составу: значение D_{10} не более 10 мкм, D_{50} не более 40 мкм, D_{90} не более 70 мкм. На кривых распределения частиц по размеру не допускается присутствие вторых и третьих мод, иными словами, распределение должно быть моодисперсным.

Обработка результатов

Отчет по проведенной лабораторной работе оформить в соответствии с приложением.

Контрольный вопросы

1. Дайте определение понятия «дезагрегация» и «размольная среда».
2. С какой целью проводят дезагрегацию керамических порошков?
3. Каким методом определяют гранулометрический состав дезагрегированных керамических порошков?
4. Рассчитайте массу размольных тел для 15 г керамического порошка YAG:Yb (10 ат.%)
5. В чем причина использования спиртовых растворов в качестве размольной среды для дезагрегации керамических порошков YAG:Yb .

Рекомендуемая литература

1. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького», 2007. 79 с.
3. Гаранин, С.Г. Оптическое материаловедение и технология / С.Г. Гаранин, А.А. Жилин, Н.Н. Рукавишников // Оптический журнал, 2010, Т.77, № 9, С. 52-68.
4. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
5. Суздалев, И.П.. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
6. Рудакова, Л. В. Кинетика и механизм измельчения конверсионного карбоната кальция / Л. В. Рудакова, С. И. Нифталиев, Е. С. Натарева // Конденсированные среды и межфазные границы, Т. 20, № 2. С. 248–254.
7. Андреев С. Е., Товаров В. В., Перов В. А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1959, 437 с.

8. Островский Г. М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 1. Санкт-Петербург, АНО НПО «Профессионал», 2004, 848 с.

Отчет по лабораторной работе № 4

Дезагрегация керамических порошков состава $YAG:Yb$ **1. Цель лабораторной работы****2. Задачи лабораторной работы****3. Описание эксперимента**

Перед началом дезагрегации выполнить количественные расчеты составов размольных компонентов: масса размольных тел, масса размольной среды (этиловый спирт). Все расчеты привести в отчете.

Дата _____	Исполнители _____
Дезагрегация образца № _____	
Параметры процесса	
Вид оборудования: планетарная мельница Pulverisette 5 Classic Line.	
Размер размольных шаров _____ мм	
Расчетная масса размольных шаров _____ г	
Размер размольного стакана – объем _____ мл	
Расчетная масса этилового спирт _____ г	
Степень заполнения размольного стакана – _____ %	

Таблица – Протокол эксеримента

Последовательность загрузки размольных стаканов: 1. Размольные шары; 2. Материал; 3. Среда.				
Загрузка размольных стаканов				
Стакан № _____	$m_{\text{порошка}} = \text{_____ г}$ соотношение масс порошок : шары (____:____) $m_{\text{заполненного стакана}} = \text{_____ г.}$ соотношение масс порошок : этиловый спирт (____:____)			
Режим дезагрегации				
Время процесса, мин	Скорость вращения, об/мин	Результат		
		d10	d50	d90
Масса порошка после дезагрегации $m =$ _____				
Влажность порошка, % _____				

Содержание эксперимента, характеристика используемых реактивов, значения контролируемых параметров оформляются в виде таблицы-протокола эксперимента

4. Результаты исследований порошка

Результаты должны содержать описание: метод исследования, используемые установки, приборы и программное обеспечения. Указать режимы, при которых проводили исследования. Полученные данные представить в виде таблиц и графиков. Дать характеристику дезагрегированному порошку на соответствие требуемым характеристикам.

5. Выводы

1. Дать оценку проведенной лабораторной работе по каждой из поставленной задачи.
2. На основании результатов исследования характеристик, сделать вывод о соответствии свойств полученного порошка требуемым значениям.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 «Исследование процессов компактирования керамических порошков методом полусухого одноосного прессования»

Цель работы: изучение закономерностей уплотнения керамических порошков.

Задачи:

1. Рассчитать массу связующего, необходимого для приготовления керамического пресс-порошка.
2. Получить керамический пресс-порошок.
3. Рассчитать необходимое усилие прессования.
3. Получить керамические компакты методом полусухого одноосного прессования.
4. Измерить геометрические размеры компактов (диаметр D и толщину h) и определить массу компактов m взвешиванием на весах.
5. Рассчитать объем V , кажущуюся $\rho_{\text{каж}}$ и относительную плотность компактов θ .
6. Построить график зависимости относительной плотности керамических компактов θ от давления прессования P .
7. Оформить отчет по лабораторной работе с учетом Приложения А.

Теоретическое обоснование

Компактирование представляет собой процесс получения из порошков заготовок (или компактов) необходимой формы, размеров и плотности. Наиболее распространённый метод компактирования это одноосное прессование в закрытых стальных пресс-формах.

Плотность является важнейшей характеристикой компактов, которая во многом определяет качество конечного изделия. Плотность компактов зависит от давления прессования и свойств порошка, таких как твёрдость, пластичность, способность к деформированию, а также от формы и размера частиц порошка. В

идеальном случае, зависимость плотности от давления прессования можно выразить кривой с тремя характерными участками (рисунок 1а).

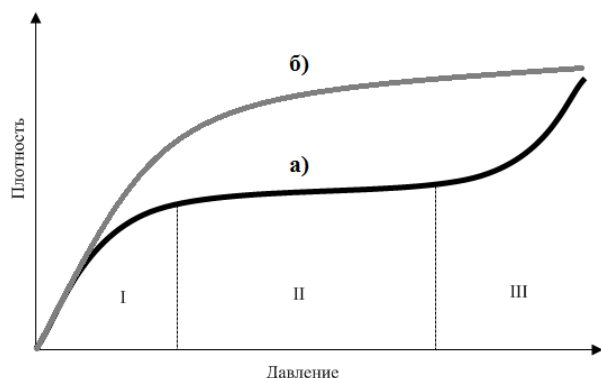


Рисунок 1 – Идеализированная (а) и реальная (б) кривая уплотнения компактов

На первом участке процесс компактирования протекает наиболее интенсивно, так как при приложении даже сравнительно небольшого давления происходит перераспределение порошка в пресс-форме, заполнение образовавшихся при засыпке порошка пустот. На втором участке с увеличением давления прессования порошок некоторое время практически не уплотняется. После достижения определенной величины давления прессования, которое превысит ту величину, что соответствует сопротивлению сжатия частиц порошка, начинается их деформация. Процесс прессования вступает в третью стадию. С этого момента пластическая деформация охватывает весь объём частицы, меняя её форму. За счёт сдвига происходит заполнение пор, уменьшение их объёма. В реальности описанные стадии прессования протекают с наложением друг на друга. Реальная зависимость плотности компакта от давления прессования имеет вид, представленный на рисунке 1 (б).

Керамические порошки являются непластичными и тугоплавкими материалами, имеют высокую твердость и поэтому плохо прессуются по сравнению с металлическими порошками. Однако важно, чтобы после прессования керамический образец сохранял свою форму и размеры и в нем отсутствовали макродефекты. Способность сохранять свою форму и не разрушаться после прессования называется формуемостью порошка. Формуемость порошка

характеризуется интервалом плотности, при котором компакт не разрушается после извлечения из пресс-формы.

Для повышения формуемости керамических порошков используют временные технологические связки (ВТС). Временные технологические связки облегчают процесс компактирования, повышают прочность компактов и точность воспроизведения их формы. При выборе состава ВТС необходимо, чтобы последние не вступали в химическое взаимодействие с прессуемым порошком, легко удалялись из компакта в процессе атмосферного обжига и имели минимальный зольный остаток. Поэтому в качестве ВТС выбирают органические соединения, которые при атмосферном обжиге относительно легко разлагаются и практически не оставляют неорганических примесей в компакте. Наиболее известные ВТС для компактирования непластичных материалов – парафины, воски, поливиниловый спирт, поливинилбутираль, крахмал, декстрин и т.д. В зависимости от физических свойств ВТС растворяют в воде или органических растворителях и в полученный раствор вводят керамический порошок. После сушки растворитель удаляется, а органические компоненты остаются на поверхности частиц порошка, выступая в роли связующего/пластификатора при прессовании. Высушенные порошки, которые содержат в себе связующие компоненты без растворителя, обычно называют пресс-порошками. Количество связующих компонентов в пресс-порошках обычно варьируется в пределах от 0 до 10%, поэтому данный вид прессования получил название полусухого прессования. На практике также применяют гранулирование пресс-порошков для повышения их насыпной плотности и сыпучести. Это способствует равномерному заполнению при засыпке порошка в пресс-форму и более однородному распределению плотности в компакте после прессования. Простейшим способом гранулирования пресс-порошков является их протирка через сито.

Характеристиками плотности компактов являются *кажущаяся* и *относительная плотность*. *Кажущаяся плотность* ($\rho_{\text{каж}}$) – это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры (выражают ее также в кг/м³, г/см³). *Относительную плотность* ($\theta_{\text{оти}}$) определяют, как отношение

кажущейся плотности к истинной (выражают в долях единицы или в процентах). Она представляет объемную долю твердого вещества в материале. **Теоретическая плотность ($\rho_{теор}$)** является физической константой для индивидуального вещества и зависит от его строения. Для керамики эта величина зависит от плотности упаковки атомов в кристаллах и химического состава. Является отношением массы материала к его объему без учета пор и выражается в кг/м³, г/см³. Теоретическая плотность также может быть рассчитана по результатам рентгенофазового анализа. Теоретическая плотность чистого иттрий-алюминиевого граната составляет 4,55 г/см³.

Аппаратура и материалы

- пресс гидравлический лабораторный,
- пресс-форма,
- керамический порошок иттрий-алюминиевого граната,
- связующее,
- этанол,
- лабораторные весы,
- микрометр,
- штангенциркуль,
- выпарная чаша.

Указания по технике безопасности

Все операции синтеза проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

Методика и порядок выполнения работы

1) Взвесить необходимое количество керамического порошка на лабораторных весах. Зная массу керамического порошка, рассчитать необходимую массу связующего, используя выражение:

$$w = \left(\frac{m_{\text{св}}}{m_{\text{п}} + m_{\text{св}}} \right) \cdot 100\% \quad (1)$$

где $m_{\text{св}}$ – масса связующего, г; $m_{\text{п}}$ – масса керамического порошка, г;

w – массовая доля связующего в пресс-порошке, %. При расчете принять значение $w = 6\%$.

Взвесить рассчитанное количество связующего на лабораторных весах. Включить вытяжной шкаф. Установить в вытяжной шкаф электроплитку. Во включенный вытяжной шкаф на электроплитку поставить фарфоровую выпарную чашу. С помощью регулятора нагрева электроплитки установить значение температуры 150 – 200°C. Включить электроплитку. Прилить растворитель в фарфоровую выпарную чашу и добавить взвешенную навеску связующего, рассчитанную по формуле 1. Перемешивать фарфоровым шпателем при постоянном нагреве до полного растворения связующего в растворителе. В полученный раствор со связующим добавить керамический порошок. Перемешать фарфоровым шпателем до получения однородной массы. В случае неполного смачивания керамического порошка добавить растворитель. Упаривать полученную суспензию при непрерывном перемешивании до сухого порошкообразного состояния. Снять фарфоровую выпарную чашу с порошком с электрической плитки. Дать остыть до комнатной температуры. Протереть полученную порошковую массу через сито.

2) Взвесить 4 навески пресс-порошка одинаковой массы. Спрессовать их последовательно в пресс-форме при давлениях 50, 100, 150, 200 МПа, предварительно рассчитав необходимое усилие развиваемое прессом (N), используя формулу (1):

$$N = \frac{P \cdot S}{1000} \quad (2)$$

где P – давление прессования, кг/см²; S – площадь прессования, см².

При прессовании соблюдать следующий порядок действий. Собрать пресс-форму, вставив нижний пуансон в матрицу пресс-формы. Засыпать пресс-порошок в формообразующую полость матрицы пресс-формы. Вставить верхний пуансон рабочей частью в матрицу. Снаряженную пресс-форму поместить на стол пресса. Вращением ручки прижимного винта поджать пресс-форму. Поднять давление до

необходимой величины. Провести выдержку течение 30 сек. Сбросить давление. Извлечь пресс-форму, перевернув, установить на стол пресса. Со стороны прижимного винта установить втулку для выпрессовки. Поджать пресс-форму вращением ручки прижимного винта, закрыть запорный кран. Увеличивать давление пресса до полного выхода нижнего пуансона и заготовки из матрицы пресс-формы. Извлечь заготовку.

3) Полученные компакты взвесить на лабораторных весах. С помощью штангенциркуля и микрометра измерить геометрические размеры компактов (диаметр D и толщину h) и рассчитать их объем по формуле $V = \frac{\pi D^2}{4} h$. Полученные результаты внести в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты определения плотности заготовок

№ образца	Давление прессования P , МПа	Масса m , г	Диаметр D , мм	Толщина h , мм	Объем V , см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	θ , %
1	50						
2	100						
3	150						
4	200						

Рассчитать кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ компактов по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m}{V} \quad (3)$$

где m – масса компакта, г; V – объем компакта, см³.

Рассчитать относительную плотность компактов по формуле:

$$\theta = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right) \cdot 100\% \quad (4)$$

где $\rho_{\text{каж}}$ – кажущаяся плотность, г/см³; $\rho_{\text{теор}}$ – теоретическая плотность, г/см³; w – массовая доля связующего, %. За значение $\rho_{\text{теор}}$ принять значение 4,89 г/см³.

Полученные результаты занести в таблицу 1. Построить график зависимости относительной плотности компактов от давления прессования.

Отчет по проведенной лабораторной работе оформить в соответствии с приложением А.

Содержание отчета, форма и правила оформления отчета

1. Отчет должен иметь титульный лист с указанием ФИО студента, номера группы и даты выполнения работы.
2. Название и цель работы.
3. Схемы, протоколы испытаний.
4. Таблицы и графики, построенные и заполненные по результатам измерений и аналитических расчетов.
5. Выводы.

Контрольные вопросы

1. Каковы основные стадии прессования?
2. От каких физико-химических свойств порошка зависит их прессуемость?
3. Что такое формуемость порошков?
4. Для чего используются связующие в процессах прессования?
5. Дайте определение следующим понятиям: кажущаяся плотность, относительная плотность, теоретическая плотность.

Список рекомендуемой литературы

1. Керамика для машиностроения / А.П. Гаршин, В.М. Гропянов, Г.П. Зайцев, С.С. Семенов. М: ООО Издательство «Научтехиздат», 2003. 384 с.
2. Гаршин, А. П. Материаловедение. Техническая керамика в машиностроении: учебник для академического бакалавриата / А. П. Гаршин. 2-е изд., испр. и доп. М: Издательство Юрайт, 2019. 296 с.
3. Хасанов, О.В. Методы компактирования и консолидации нано-структурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева, Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. 212 с.

4. Осокин, Е.Н. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций / Е.Н. Осокин, О.А. Артемьева. Электрон. дан. (5 Мб). Красноярск: ИПК СФУ. 2008.
5. Попильский, Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. М: Металлургия, 1983. 176 с.
6. Толкачева, А.С. Общие вопросы технологии тонкой керамики: учеб. пособие / А.С. Толкачева, И.А. Павлова. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. 184 с.
7. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов/под ред. проф. И.Я. Гузмана. М: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.

Форма протокола по лабораторной работе № 5

Исследование процессов компактирования керамических порошков методом полусухого одноосного прессования

Дата _____

1. Определение массы связующего

Необходимая массовая доля связующего в пресс-порошке w – _____ %.Масса порошка $m_{\text{п}}$ – _____ г.

Расчет необходимой массы связующего с использованием формулы (1)

$$w = \left(\frac{m_{\text{св}}}{m_{\text{п}} + m_{\text{св}}} \right) \cdot 100\%$$

где $m_{\text{св}}$ – масса связующего, г; $m_{\text{п}}$ – масса керамического порошка, г; w – массовая доля связующего в пресс-порошке, %.

Расчет:

2. Приготовление раствора связующего.

3. Смешивание порошка и раствора связующего. Упаривание и сушка полученной композиции в фарфоровой выпарной чаше на электроплитке при непрерывном перемешивании до сухого порошкообразного состояния.

4. Протирка полученного порошка через сито.

5. Расчет значений усилия, развиваемого прессом N по формуле (4), для прессования компактов на гидравлическом прессе при давлениях прессования $P = 50, 100, 150$ и 200 МПа.

Переводим МПа в кг/см²:

$$50 \text{ МПа} = 500 \text{ кг/см}^2$$

$$100 \text{ МПа} = 1000 \text{ кг/см}^2$$

$$150 \text{ МПа} = 1500 \text{ кг/см}^2$$

$$200 \text{ МПа} = 2000 \text{ кг/см}^2$$

$$N = \frac{P \cdot S}{1000}$$

где P – давление прессования, кг/см²; S – площадь прессования, см².

Расчет:

$$N_{50} =$$

$$N_{100} =$$

$$N_{150} =$$

$$N_{200} =$$

6. Прессование компактов при давлениях 50, 100, 150 и 200 МПа.

7. Измерение геометрических размеров компактов (диаметра D и толщины h) с помощью штангенциркуля и микрометра. Вычисление объема компактов V , определение массы компактов m , расчет кажущейся $\rho_{\text{каж}}$ и относительной плотности θ . Расчетные формулы:

$$V = \frac{\pi D^2}{4} h$$

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m}{V}$$

$$\theta = \frac{\rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{теор}}} \cdot \left(1 - \frac{w}{100}\right) \cdot 100\%$$

Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты определения плотности заготовок

№ образца	Давление прессования P , МПа	Масса m , г	Диаметр D , мм	Толщина h , мм	Объем V , см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	θ , %
1	50						
2	100						
3	150						
4	200						

7. Построение зависимости относительной плотности θ компактов от давления прессования P .

8. Выводы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7 «Дезагрегация керамических порошков состава YAG:Yb в планетарной мельнице»

Цель: Изучить основы процесса дезагрегации керамического порошка состава YAG:Yb с использованием планетарной мельницы.

Задачи:

1. Рассчитать соотношение компонентов размольной среды.
2. Приготовить навески компонентов размольной среды.
3. Провести процесс дезагрегации керамического порошка на планетарной мельнице.
4. Провести исследование дисперсионных свойств керамического порошка:
 - гранулометрический состав порошка;
 - морфологические свойства.
5. Провести сушку порошка оксигидратов.
6. Оформить отчет согласно приложению.

Теоретическое обоснование

Технология получения оптической керамики состоит из последовательных операций: синтез керамического порошка, дезагрегация, формование и вакуумное спекание. При синтезе керамического порошка большое внимание уделяется технологическим аспектам, позволяющим получать стехиометричный, монодисперсный, мало агломерированный, нанокристаллический порошок. Формование и спекание обеспечивают плотность, пористость и физико-механические свойства керамики, которые напрямую зависят от свойств исходного керамического порошка, его гранулометрического состава, морфологии и удельной поверхности. Характер и поведение агломератов, которые образуют порошок, имеют основное влияние на микроструктуру компакта, поэтому основной характеристикой керамического порошка, зависящей от размера и морфологии его частиц, является способность к спеканию.

Как известно, агрегированный порошок мало пригоден для получения качественной керамики. Присутствие плотных агрегированных частиц различной формы и размера приводит к образованию пор и иных дефектов в структуре керамики, тем самым значительно снижает оптические свойства материала. Движущей силой агломерации наночастиц является стремление минимизировать поверхностную энергию. В идеале при отсутствии помех частицы объединяются с образованием крупных агрегатов, представляющих, по существу, разновидность компактного состояния с образованием агломератов. Поэтому, дезагрегация (измельчение) является обязательным процессом технологии оптической керамики.

Дезагрегация порошка – это разрушение агрегатов путем механического воздействия мелющих тел. Суть процесса состоит как в разрыве поверхностного слоя материала, для которого сила связи частиц определяется поверхностной энергией, так и в разъединении внутренних частиц материала, которые связаны между собой объемными силами сцепления.

Из всего многообразия механических измельчителей для получения мало агломерированных порошков применяются аппараты следующих типов: шаровые, в том числе вибрационные и планетарные мельницы; мельницы перемешивающего типа (бисерные и т.д.); высокоскоростные (коллоидные, центробежные, дисковые, аттриторы); струйные агрегаты. По способу помола мельницы классифицируют на мельницы сухого и мокрого помола. По характеру работы различают два метода измельчения: по открытому циклу и замкнутому. При помоле по открытому циклу материал не выгружают из мельницы до тех пор, пока его гранулометрический состав не будет соответствовать заданному. При помоле по замкнутому циклу продукт, выходящий из мельницы, разделяют на две части. Одну часть, состоящую из частиц крупнее заданного размера, возвращают в мельницу для повторного измельчения, другую часть, соответствующую заданной тонине помола, выводят из цикла измельчения.

Мокрый помол и применение поверхностно-активных веществ (ПАВ)

При сухом помоле отмечается сильный разогрев измельчаемого материала (до 200°C и выше), а также десорбция молекул воды с поверхности зерен и аморфизация приповерхностных слоев зерен.

При помоле применяют жидкую среду – воду и добавки – поверхностно-активные вещества, играющие роль понизителей твердости. При этом происходят одновременно два процесса: понизители твердости, сорбируясь на твердых частицах, вызывают понижение их пределов упругости, текучести и прочности и тем самым облегчают помол; жидкость, проникая в микротрещины зоны предразрушения, оказывает расклинивающее давление на стенки трещин. Молекулы воды, проникая в микротрещины, препятствуют обратному замыканию (когезии) связей между узлами решетки при временном снятии нагрузки, тем самым снижая вероятность самозалечивания трещин и затраты энергии на эту непроизводительную стадию. ПАВ – вещества органической природы, способные избирательно адсорбироваться на поверхности зерен твердого тела с вытеснением предварительно связанной с ней адгезионной пленки воды. Такими ПАВ являются жирные кислоты с достаточно большими углеводородными радикалами, соли жирных кислот (мыла), сульфокислоты и их соли, спирты, амины и т. д. Молекулы ПАВ обладают большим дипольным моментом, чем молекулы воды, и, следовательно, большим сродством к поверхности твердого тела. При адсорбции этих молекул поверхностная энергия частиц твердого тела понижается больше, чем при адсорбции молекул воды. Опытным путем установлено, что для каждого ускорителя помола существует оптимальная концентрация, обычно в пределах 0,02 – 0,2% по массе.

Процесс мокрого тонкого помола имеет затухающий характер.

В процессе реального помола размер частиц уменьшается по следующим причинам:

- 1) по мере измельчения в материале становится все меньше дефектов, поэтому он становится прочнее;
- 2) мелкий материал амортизирует, поэтому размолотый материал нужно сразу же выводить из среды измельчения;

3) вследствие повышения внутренней энергии высокодисперсные частицы при механическом воздействии мелющих тел после достижения некоторого состояния прекращают измельчаться, наблюдается обратный процесс – образование довольно прочных конгломератов частиц, их слипание под действием адгезионных сил. В этом проявляется стремление системы противостоять внешнему воздействию и снизить уровень внутренней энергии, поскольку при агрегации происходит частичная компенсация свободных химических связей поверхностных атомов (ионов).

Кинетика процесса дезагрегации

На уровне субмикронных частиц становятся значительными когезионные силы. Поэтому при сухом механическом измельчении при достижении определенного размера частиц устанавливается равновесие в гранулометрическом составе материала: частицы из разрушенных агломератов снова коагулируют. Для уменьшения этого явления процессы измельчения ведутся в диспергирующей среде (жидкости или газе). Эффективным приемом улучшения качества измельчения материалов является добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ). Это позволяет избежать явления самозалечивания трещин в частицах за счет адсорбции на вновь возникающих поверхностях молекул жидкостей и ПАВ и их расклинивающего действия. Наличие адсорбирующих веществ усиливает действие разрушающих сил, в традиционных шаровых мельницах мокрого помола получение высокодисперсных порошков возможно только путем длительного (до нескольких суток) помола. Относительно крупные частицы измельчаются до микронных и менее размеров только поэтапным путем. При этом на каждом этапе проводится уменьшение размера мелющих тел. В процессе измельчения по мере увеличения площади удельной поверхности частиц (уменьшения среднего размера частиц) повышается вязкость дисперсионной системы «жидкая среда + частицы» и соответственно существенно снижается скорость измельчения, что ведет к увеличению энергозатрат.

Принцип работы планетарной мельницы

Использование планетарной мельницы в технологии получения порошков для оптической керамики считается наиболее эффективным. Измельчение происходит вследствие удара со скольжением измельчающих тел по материалу, либо удара с поворотом дробящего тела относительно оси (ударно-истирающий способ).

Измельчаемый материал дробится и растирается измельчающими шарами в двух или в четырех размольных стаканах. На содержимое размольного стакана, состоящее из измельчаемой массы и мелющих шаров, действует как центробежная сила вращения стаканов вокруг их собственной оси, так и центробежная сила вращающегося опорного диска. Так как направления собственных вращений размольных стаканов и опорного диска противоположны друг к другу, центробежные силы действуют то в одинаковом, то в противоположном направлениях. При этом происходит процесс перекатывания мелющих шаров по внутренней кромке стакана (измельчение осуществляется трением) и затем отрыв и свободное движение шаров и измельчаемого материала через размольный стакан с последующим ударом о противоположную внутреннюю стенку (ударное воздействие). Благодаря результирующей центробежной силе мелющие шары достигают 40-кратного ускорения силы тяжести. Использование размольного стакана с тефлоновым уплотняющим кольцом позволяет предотвратить потери материала при измельчении его в виде суспензии.

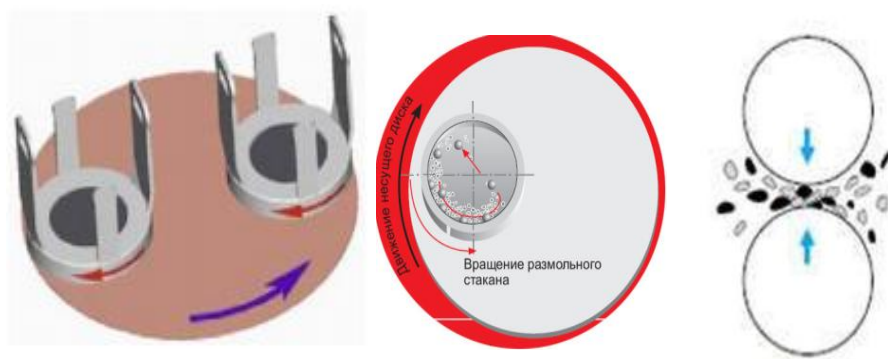


Рисунок 1 – Схема измельчения порошка в планетарной мельнице

Тип мельницы, форма и размер размольных тел, материал размольных тел и размольного барабана выбирают исходя из свойств дезагрегируемого порошка. Способ измельчения: сухой или мокрый, а также состав размольной среды,

соотношение «т:ж» и соотношение размольных тел к порошку определяются экспериментально. Эффективность процесса дезагрегации оценивается результатами исследования гранулометрического состава и снимков РЭМ.

Исследование свойств дезагрегированных порошков

Свойства керамического порошка, пригодного для получения оптической керамики, описывают его характеристиками: гранулометрический состав, средний размер частиц и их морфология.

Под гранулометрическим составом понимают распределение частиц по размеру, при этом подразумевая дифференциальный закон распределения (рисунок 2), в это понятие входит характеристика среднего размера частиц, фракционный состав, значение удельной поверхности (отношение межфазной поверхности порошка к его объему или массе). Гранулометрический состав выражают как процентное содержание в порошке частиц с определенным размерным диапазоном. Диапазон с заданными минимальным и максимальным значениями размера частиц называют фракцией. Размер частиц d , мкм, можно выразить, как:

$$d = \frac{a + b}{2}$$

где a и b – величины сторон охватывающего частицу прямоугольника.

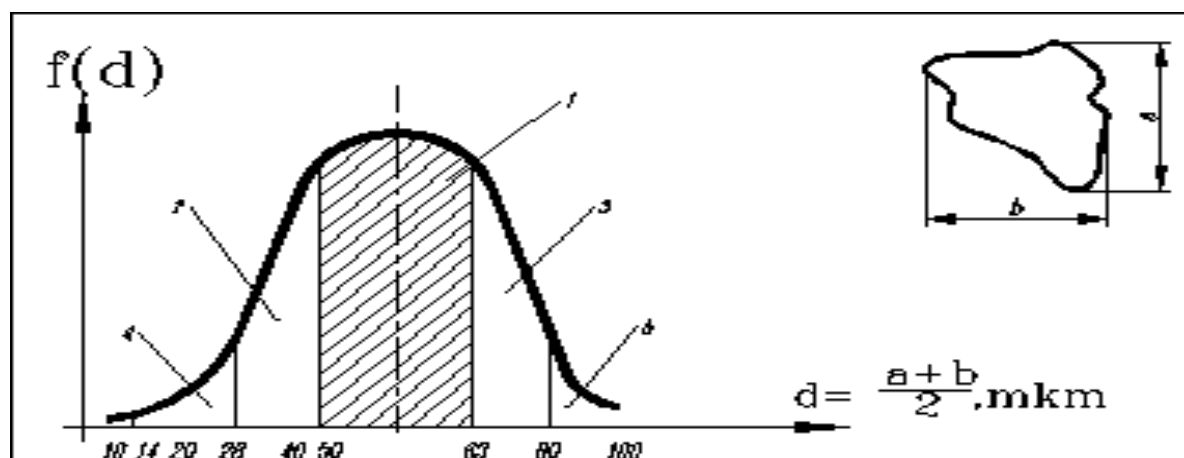


Рисунок 2 – Дифференциальная кривая распределения частиц по фракциям: 1 – основная фракция; 2 – смежная фракция; 3 – крупная фракция; 4 – мелкая фракция; 5 – предельная фракция

Методы определения гранулометрического состава порошков

Методы определения гранулометрического состава самые разнообразные. Рассмотрим несколько, имеющих часто практическое применение: это ситовой метод, седиментационный, из современных методов – лазерная дифракция и электронная растровая микроскопия.

Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Выбор метода определяют химические и физические свойства исследуемого порошка и диапазоном измерения (таблица 1).

Таблица 1 – Диапазоны измерения гранулометрического состава порошков для различных методов анализа

Метод	Диапазон крупности, мкм
Фотограмметрия	2 000 000 – 1
Ситовый анализ	300 000 – 5
Седиментационный	40 – 1
Седиментационный центробежный	5 – 0,05
Оптическая микроскопия	50 – 0,2
Электронная микроскопия	5 – 0,001
Лазерное рассеяние	1000 – 0,01

Ситовой метод – один из ранних методов гранулометрического анализа, преимущества метода: простота и дешевизна. Однако, использование этого метода оправдано только для крупнозернистых или грубодисперсных порошков, с размером частиц от 5 мкм, преимущественно сферической формы. Ситовой анализ не предназначен для исследования эмульсий, а результаты исследования ситовым методом порошков, с вытянутой или игольчатой формой частиц, может иметь противоречивый характер в части воспроизводимости результата.

Ситовой анализ основан на механическом разделении частиц по размеру (по фракциям) на ситах с ячейками различной величины. Для ситового метода принята стандартная шкала сит по ГОСТ 3584-73, номер каждого сита соответствует номинальному размеру (в микронах) стороны ячейки сита. Определение гранулометрического состава ситовым методом имеет стандартизированный порядок, например, для металлических порошков предписывает порядок проведения ситового анализа ГОСТ 18318, для огнеупорного мертеля ГОСТ ISO 13765-5-2017. Схема работы установки для ситового анализа приведен на рисунке 3. Содержание в образце фракции рассчитывается как отношение веса каждой фракции (остатка на сите) к весу всего образца и выражается в процентах.

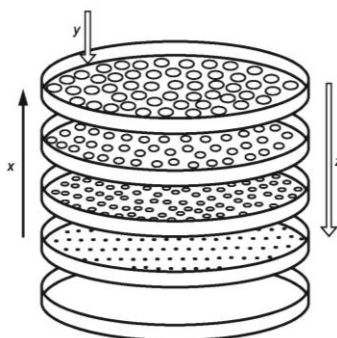


Рисунок 3 – Схема устройства для ситового анализа: x – направление увеличения размера отверстий; y – загрузка порошка; z – направление движения порошка

Седиментационный метод также, как ситовый, считают традиционным и используется для гранулометрического анализа многие годы. Используется метод для анализа порошков и суспензий с размером частиц 1 – 2 мкм, а полученные результаты анализа зачастую искажены (занижены). Погрешность измерения связана со скоростью и временем оседания частиц различного размера. Так более крупные частицы оседают быстрее и наоборот. Размер частиц определяют расчетным путем на основе закона Стокса. Суть метода заключается в разделении частиц по размеру в суспензии, для этого определяют скорость оседания частиц по скорости накопления осадка порошка, оседающего из суспензии. При проведении анализа через определенный промежуток времени выполняют взвешивание выпавшего осадка, отбирая его с помощью пипетки (рисунок 4). Таким образом,

получают зависимость массы осажденных фракций порошка от времени, которая используется для расчета массовой доли фракций (частиц разных размеров).

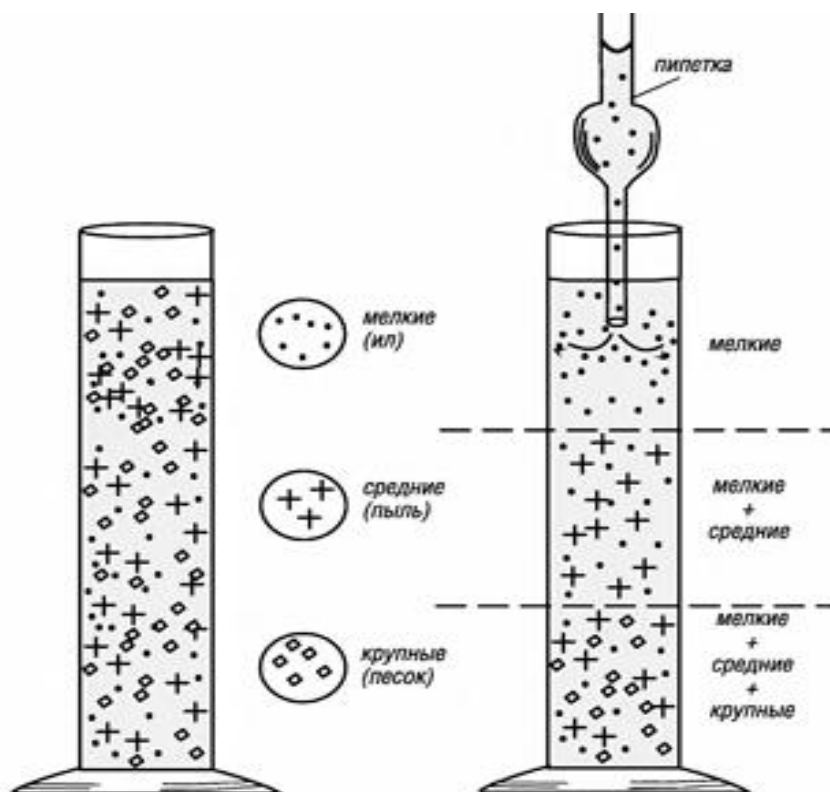


Рисунок 4 – Схема определения фракций гранулометрического состава седиментационным методом

Данный метод имеет несколько недостатков: длительность анализа, продолжительность седиментации может достигать суток, что осложняет любой повторный анализ. Также, с увеличением времени анализа увеличивается возможность агломерации материала и снижается достоверность проводимого исследования.

Микроскопия

Оптическая микроскопия – метод, который позволяет оператору наблюдать действительные частицы, их размеры и форму. Поэтому этот метод позволяет решать, достигнута ли хорошая дисперсия и присутствуют ли в системе агломераты. Приборное обеспечение для оптической микроскопии сравнительно недорого. Использование же достаточно дорогих электронных микроскопов в

сочетании с системами обработки изображения позволяет анализировать химический состав фаз, а также с помощью современных программных средств обрабатывать сохраненное в электронном виде изображение. Однако интересно заметить, что 1 г материала, состоящий из частиц размером 10 мкм и плотностью 2,5, содержит 760×10^6 частиц. При таком количестве частиц невозможно рассмотреть каждую частицу в отдельности. Случайные и систематические погрешности при использовании этого метода возникают из-за непредставительного пробоотбора, статистики подсчетов и ошибочной идентификации фаз оператором. Систематические ошибки из-за неправильной идентификации размера частиц обычно превышают погрешности статистики подсчета и приводят к тому, что у разных операторов при анализе одного материала получаются разные результаты. Все эти факторы говорят о невозможности использования оптической микроскопии в качестве метода для рутинного дисперсионного анализа в условиях производства. Кроме того, если измеряется массовое распределение, то отклонения в результатах могут сильно возрасти – пропуск или игнорирование одной частицы размером 10 мкм равнозначно потере или пропуску 1000 частиц с размером 1 мкм.

Электронная микроскопия требует сложной пробоподготовки образцов и поэтому является достаточно медленным методом для дисперсионного анализа в условиях производства. В оптическом микроскопе можно рассмотреть ограниченное количество частиц (в среднем 2000 частиц в день, при условии, что работает опытный оператор) и оператор достаточно быстро утомляется.

Лазерная дифракция

Лазерная дифракция или более точно Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) становится приоритетным стандартным методом определения дисперсности частиц во многих отраслях промышленности. Большинство лазерных дифракционных анализаторов позволяют определять дисперсность частиц в диапазоне от 0,1 до 2000 мкм. Технология лазерного измерения размеров частиц была создана в начале 70-х годов прошлого столетия. С тех пор сменилось несколько поколений приборов, и современные модели позволяют решать любые

задачи по анализу размеров частиц и отличаются высокой точностью анализа и легкостью в эксплуатации. Практически любые типы анализируемых материалов могут быть использованы благодаря широким методическим разработкам. Высокая точность измерения – предусмотрен автоматический расчет обратного рассеивания по теории Ми для сферических частиц и патентованный расчет Ми для частиц неправильной (игольчатой) формы. Разрешение – уникальная система трех лазеров в сочетании с оптическим мультidetектором позволяет получать разрешение высокой точности во всем рабочем диапазоне прибора. Стабильность параметров – фиксированное положение лазеров и детекторов обеспечивает стабильные характеристики в течение длительного времени. Возможность анализа в жидкой и сухой средах – прибор комплектуется устройствами ввода пробы в соответствующей среде, которые являются легко съемными и заменяются оператором в течении 2-х минут. Автоматизация – прецизионная автоматика всех операций от пробоподготовки до анализа позволяет минимизировать возможные ошибки и погрешности. При выборе лазерного дифракционного анализатора дисперсности обязательно обратите внимание на то, по какой теории осуществляется анализ данных светорассеяния. В более старых, а также и в некоторых выпускаемых в настоящее время приборах других фирм, анализ осуществляется только по теории Фраунгофера, которая предполагает следующее: размер частиц должен быть значительно больше длины волны используемого света (обычно около 5, т.е. нижняя граница диапазона будет 3 мкм при использовании He-Ne лазера). Частицы различных размеров рассеивают свет с одинаковой интенсивностью. Частицы светонепроницаемы. Использование теории с такими предположениями никогда не будет правильным для очень многих материалов, а для высокодисперсных систем использование этой теории может стать причиной получения неправильных результатов, ошибка в которых может достигать 30% (например, когда относительный показатель преломления частиц пигмента и среды, в которой они находятся, имеют близкие значения) [1 – 4].

Таким образом, рассмотренные методы гранулометрического анализа, а именно ситовой анализ, лазерное сканирование и электронная микроскопия,

наиболее эффективны в комплексном применении. Ситовой анализ – единственный способ, позволяющий отделить друг от друга частицы разного размера, электронная микроскопия – единственный метод, позволяющий оценить морфологию частиц, а лазерное сканирование – наиболее быстрый метод, позволяющий получить информацию о распределении частиц в числовом диапазоне, определить удельную поверхность и средний диаметр частиц [5-8].

Аппаратура и материалы

Оборудование, лабораторная посуда, используемые в лабораторной работе, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Оборудование, лабораторная посуда

Наименование	Основные характеристики
Весы-компараторы <i>VIBRA MСII-1100</i> <i>VIBRA</i> в базовой комплектации	Предел взвешивания 1100 г Дискретность отсчета 0,0002 г Цена поверочного деления 0,001 г Наименьший предел взвешивания не более 0,2 г
Влагомер PSI MB 50	Максимальная навеска 0 – 50 г Температура от 50 – 160°C с шагом 1°C
Шкаф сушильный <i>ШС-200</i>	Диапазон регулируемых температур от +50 до +200°C
Чашка выпарительная фарфоровая № 8	Объем – 1500 мл ГОСТ 9147-80
Мельница лабораторная планетарная <i>Pulverizette 5</i> (с 2 держателями)	Германия, Fritsch Максимальный размер зерна загружаемого материала – 10мм Количество загружаемого материала до 2 × 500 мл Конечная крупность (мокрый помол) $d_{50} < 1$ мкм
Стакан лабораторный низкий с ручкой	Объем – 1000 мл <i>Isolab</i> Германия
Стакан лабораторный низкий	Объем – 100 мл <i>Isolab</i> Германия
Ложка фарфоровая	Нестандартизированная

Указания по технике безопасности

Все операции синтеза проводить, используя перчатки нитриловые (ТУ 38.106140-91).

Методика и порядок выполнения работы

При выполнении лабораторной работы соблюдают следующие условия:

- температура воздуха: $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление: $(84,0 - 106,7)$ кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха: не более 80% при температуре 25°C ;
- напряжение в сети: от 187 до 242 В;
- частота переменного тока: (50 ± 1) Гц.

2. Дезагрегация порошка включает следующие этапы:

Последовательность процесса дезагрегации керамического порошка:

- подготовка рабочего места;
- расчет масс размольных тел и размольной среды;
- загрузка размольных стаканов;
- запуск планетарной мельницы;
- выгрузка размольной суспензии;
- сушка размольной суспензии;
- контроль влажности дезагрегированного порошка;
- исследование свойств керамического порошка (гранулометрический состав, морфология, определение размера кристаллита);
- расчет степени агломерации.

1.1 Подготовка рабочего места

Перед началом работы необходимо ознакомиться с регламентом, подготовить оборудование и вспомогательные материалы для проведения лабораторной работы для этого:

- осмотреть оборудование и убедиться в его исправности;
- проверить целостность размольных стаканов и размольных тел (не допускается использование размольных стаканов с трещинами, сколами или глубокими следами истирания; не допускается использование осколков размольных шаров;

- проверить исправность зажимных устройств.

1.2 Расчет масс размольных тел и размольной среды

Расчет проводится на необходимую массу керамического порошка $m_{пор.}$ ($Y_{2,7}Yb_{0,3}Al_5O_{12}$). Исходные данные для проведения расчета приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Исходные данные, необходимые для расчета масс компонентов размольной суспензии

Наименование	Обозначение, ед. изм.	Значение
Необходимая масса порошка ($Y_{2,7}Yb_{0,3}Al_5O_{12}$)	$m_{пор., Г}$	7
Соотношение керамический порошок : размольная среда	$K_{ср.}$	4,5
Соотношение керамический порошок : размольные тела	$K_{рт.}$	4,5

Рассчитать массу размольных тел:

$$m(\text{р. т.}) = m(\text{пор.}) \cdot K_{рт.}$$

где $m(\text{р. т.})$ – масса размольных тел порошка, г; $m(\text{пор.})$ – масса керамического порошка, г; $K_{рт.}$ – коэффициент соотношения масс.

Рассчитать массу размольной среды:

$$m(\text{р. ср.}) = m(\text{пор.}) \cdot K_{ср.}$$

где $m(\text{р. ср.})$ – масса размольной среды, г; $m(\text{пор.})$ – масса керамического порошка, г; $K_{ср.}$ – коэффициент соотношения масс порошка и размольной среды.

1.3 Загрузка размольных стаканов

3) На электронные весы установить размольный стакан из диоксида циркония объемом 80 см³ и произвести тарирование.

4) В размольный стакан последовательно загрузить (рисунок 5):

- размольные шары диаметром 1,9 – 2,1 мм массой $m(\text{р. т.})$, г;
- керамический порошок массой $7 \pm 0,02$ г;
- этиловый спирт массой $m(\text{р. ср.})$, г.
- массы навесок зафиксировать в протоколе (Приложение).

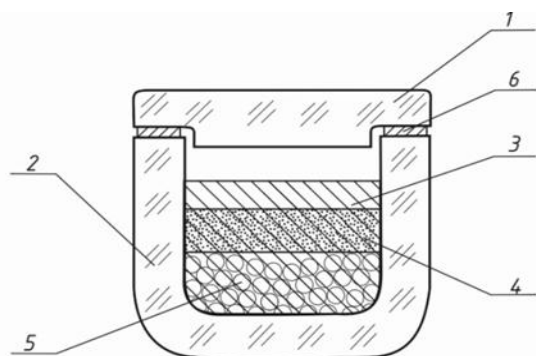


Рисунок 5 – Схема заполнения размольных стаканов: 1 – крышка размольного стакана; 2 – размольный стакан; 3 – размольная среда; 4 – порошок оксигидратов; 5 – размольные шары; 6 – уплотнительное тефлоновое кольцо

3) Установить в углубление крышки размольного стакана плоское тефлоновое кольцо и закрыть стакан крышкой.

4) Заполненный стакан взвесить, значение массу внести в протокол.

5) Аналогично заполнить второй керамический стакан, установить тефлоновое кольцо, крышку и выполнить взвешивание. Значение массы стакана внести в протокол. Расхождение по массе заполненных стаканов не должно превышать 0,5 г.

6) Стеклой палочкой тщательно перемешать компоненты размольной среды, исключая прилипание размольных шаров ко дну стакана.

1.4. Запуск планетарной мельницы

5) Установить размольные стаканы в планетарную мельницу *Pulverisette 5*:

- открыть защитный кожух мельницы;

– установить размольные стаканы в гнезда мельницы и зафиксировать зажимными устройствами в указанной на рисунке 6 последовательности.

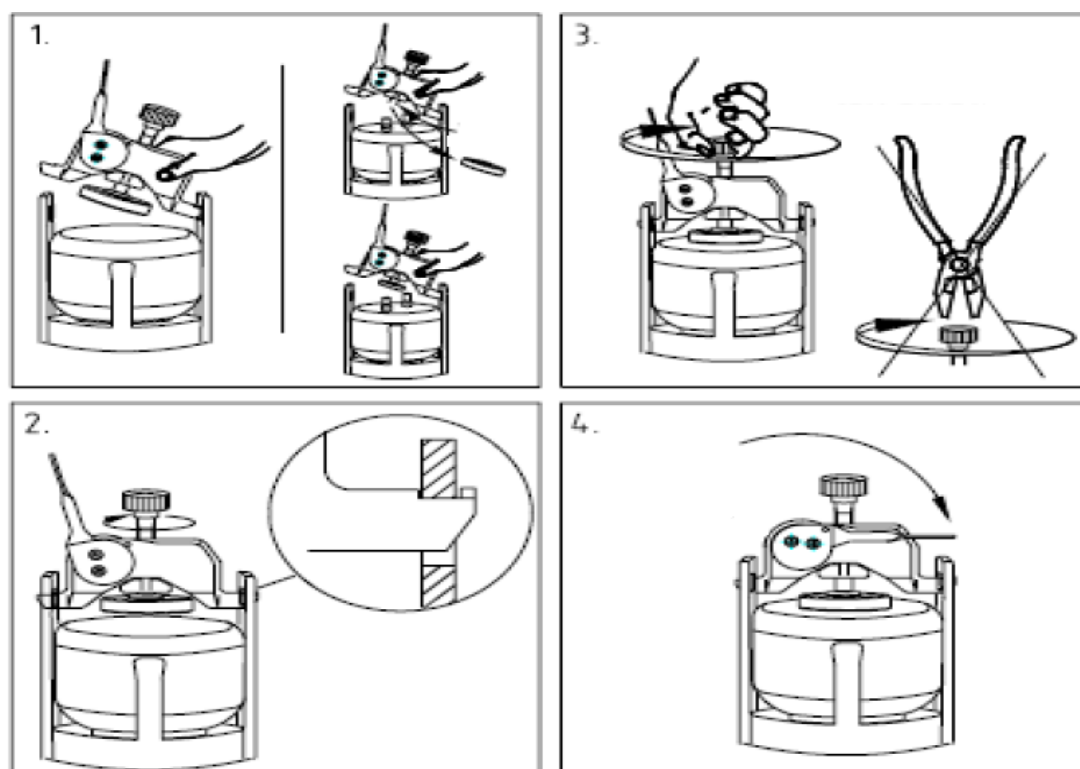


Рисунок 6 – Последовательность фиксации размольных стаканов в гнездах планетарной мельница

6) С помощью панели управления установить режимы измельчения:

– скорость вращения барабанов 150 об/мин.

– время помола 30 минут.

7) Закрывать защитный кожух мельницы.

8) Нажать кнопку START и начать процесс дезагрегации.

1.5 Выгрузка размольной суспензии

8) Открыть крышку размольного стакана и отобрать пипеткой Пастера пробу объемом $\sim 1 \text{ см}^3$ для контроля гранулометрического состава порошка методом лазерной дифракции.

9) Результаты контроля гранулометрического состава занести в протокол.

10) Через капроновое сито (размер ячеек 600 мкм) слить суспензию в выпарительную чашу.

11) Полученную суспензию передать на стадию сушки.

12) Очистить размольные стаканы от остатков суспензии, промыть деионизованной водой и высушить в сухожаровом шкафу при температуре $50 - 70^\circ\text{C}$ в течение не менее 30 минут.

13) Промыть размольные тела водой, поместить в стеклянный стакан объемом не менее 250 см^3 , залить раствором соляной кислоты (соотношение $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl} = 1:1$), накрыть стакан часовым стеклом и выдержать размольные тела в данном растворе в течение не менее 60 минут.

14) Слить раствор соляной кислоты в раковину, промыть размольные тела деионизованной водой до $\text{pH} = 6 - 7$ (контроль pH осуществлять индикаторной бумагой), поместить размольные тела в выпарную чашу и высушить в сухожаровом шкафу при температуре $50 - 70^\circ\text{C}$ в течение не менее, чем 3 часов.

1.6 Сушка дезагрегированного порошка в сушильном шкафу

1) Суспензию в выпарительной чаше поместить в сушильный шкаф и сушить не менее 12 часов при температуре 60°C .

2) На алюминиевую подложку отобрать пробу порошка массой $1,02 \pm 0,02 \text{ г}$.

3) Провести измерение влажности, зафиксировать данные в протокол.

4) Отобрать из пакета навеску порошка массой не менее 1 г для контроля параметров.

7) Поместить пакет с оставшимся порошком на хранение в вакуумный эксикатор.

1.7 Исследование свойств порошка

Исследование проводится для определения структурно-фазового состава, определения морфологических и дисперсных характеристик порошка.

Исследование морфологии порошка

Исследование морфологии поверхности порошка проводить с целью определения формы и размера частиц порошка, наличия или отсутствия плотных агломератов, отличных от сферической формы. По результатам исследования делается вывод об однородности структуры порошка.

Исследование поверхности порошка проводится методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3 LMN с программным обеспечением Mira TC v. 4.2.14.0.

Метод заключается в сканировании поверхности образца узким пучком электронов для получения информации о структуре поверхности, используются вторичные и/или отражённые (обратно-рассеянные) электроны.

Исследование проводить при величине ускоряющего напряжения 10 кВ в двух режимах:

- в режиме регистрации вторичных электродов с помощью детекторов SE и встроенного в полюсный наконечник колонны In-Beam SE,
- в режиме регистрации обратно отраженных электронов с помощью детектора BSE.

За окончательный результат принимается набор микрофотографий исследуемого образца при различных увеличениях с описанием размеров частиц и их формы. Микрофотографии образцов при различном увеличении с описанием структуры порошка включаются в отчет.

Полученный порошок смеси оксигидратов со стехиометрией граната состава YAG:Yb не должен содержать агломераты, состоящие из наноразмерных частиц размером более 100 мкм.

Исследование гранулометрического состава порошка

Исследование гранулометрического состава проводится с целью определения среднего размера частиц порошка, распределения частиц по размеру,

количественного содержания фракций. По результатам исследования делается вывод о дисперсности порошка.

Исследование проводится методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette 22 MicroTec Plus с диапазоном измерения частиц размером $0,08 \div 2000$ мкм и программным обеспечением MaScontrol.

Метод лазерной дифракции основывается на регистрации рассеянного света частиц порошка (или дифракционная картинка), угол рассеяния света универсально пропорционален размеру частиц.

За окончательный результат принимать значение среднего размера D_{50} , значения D_{10} , D_{90} и кривые распределения частиц по размерам, которые наглядно демонстрируют сколько % от общего объема составляют частицы со средним размером (рисунок 7). Описание результатов необходимо включать в отчет.

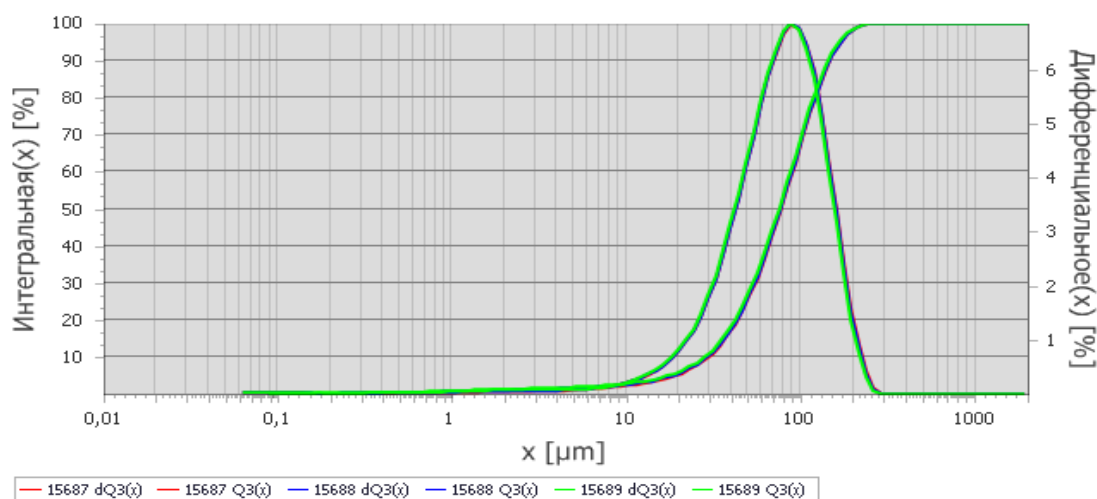


Рисунок 7 – Кривая распределения частиц по размеру

Предъявляемое требование к полученному порошку по гранулометрическому составу: значение D_{10} не более 10 мкм, D_{50} не более 40 мкм, D_{90} не более 70 мкм. На кривых распределения частиц по размеру не допускается присутствие вторых и третьих мод, иными словами, распределение должно быть моодисперсным.

Обработка результатов

Отчет по проведенной лабораторной работе оформить в соответствии с приложением.

Контрольный вопросы

6. Дайте определение понятия «деагрегация» и «размольная среда».
7. С какой целью проводят деагрегацию керамических порошков?
8. Каким методом определяют гранулометрический состав деагрегированных керамических порошков?
9. Рассчитайте массу размольных тел для 15 г керамического порошка YAG:Yb (10 ат.%)
10. В чем причина использования спиртовых растворов в качестве размольной среды для деагрегации керамических порошков YAG:Yb.

Рекомендуемая литература

1. Ремпель, А.А. Материалы и методы нанотехнологий : учеб. пособие / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2015. 136 с.
2. Методы получения наноразмерных материалов: курс лекций ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького», 2007. 79 с.
3. Гаранин, С.Г. Оптическое материаловедение и технология / С.Г. Гаранин, А.А. Жилин, Н.Н. Рукавишников // Оптический журнал, 2010, Т.77, № 9, С. 52-68.
4. Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М. Д. Михайлов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. 259 с.
5. Суздалев, И.П.. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
6. Рудакова, Л. В. Кинетика и механизм измельчения конверсионного карбоната кальция / Л. В. Рудакова, С. И. Нифталиев, Е. С. Натарева // Конденсированные среды и межфазные границы, Т. 20, № 2. С. 248–254.
7. Андреев С. Е., Товаров В. В., Перов В. А. Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава. М.: Государственное

научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1959, 437 с.

8. Островский Г. М. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч. 1. Санкт-Петербург, АНО НПО «Профессионал», 2004, 848 с.

Отчет по лабораторной работе № 4

Дезагрегация керамических порошков состава $YAG:Yb$ **1. Цель лабораторной работы****2. Задачи лабораторной работы****3. Описание эксперимента**

Перед началом дезагрегации выполнить количественные расчеты составов размольных компонентов: масса размольных тел, масса размольной среды (этиловый спирт). Все расчеты привести в отчете.

Дата _____	Исполнители _____
Дезагрегация образца № _____	
Параметры процесса	
Вид оборудования: планетарная мельница Pulverisette 5 Classic Line.	
Размер размольных шаров _____ мм	
Расчетная масса размольных шаров _____ г	
Размер размольного стакана – объем _____ мл	
Расчетная масса этилового спирт _____ г	
Степень заполнения размольного стакана – _____ %	

Таблица – Протокол эксперимента

Последовательность загрузки размольных стаканов: 1. Размольные шары; 2. Материал; 3. Среда.				
Загрузка размольных стаканов				
Стакан № _____	$m_{\text{порошка}} = \text{_____ г}$ соотношение масс порошок : шары (____:____) $m_{\text{заполненного стакана}} = \text{_____ г.}$ соотношение масс порошок : этиловый спирт (____:____)			
Режим дезагрегации				
Время процесса, мин	Скорость вращения, об/мин	Результат		
		d10	d50	d90
Масса порошка после дезагрегации $m =$ _____				
Влажность порошка, % _____				

Содержание эксперимента, характеристика используемых реактивов, значения контролируемых параметров оформляются в виде таблицы-протокола эксперимента

4. Результаты исследований порошка

Результаты должны содержать описание: метод исследования, используемые установки, приборы и программное обеспечения. Указать режимы, при которых проводили исследования. Полученные данные представить в виде таблиц и графиков. Дать характеристику дезагрегированному порошку на соответствие требуемым характеристикам.

5. Выводы

1. Дать оценку проведенной лабораторной работе по каждой из поставленной задачи.
2. На основании результатов исследования характеристик, сделать вывод о соответствии свойств полученного порошка требуемым значениям.

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

УТВЕРЖДАЮ

и.о. директора Института
перспективной инженерии
канд. техн. наук, доцент
Порохня А.А.

Методические указания

По организации и проведению самостоятельной работы
по дисциплине «Основы технологии керамических материалов»
для студентов направления подготовки 28.03.02 «Наноинженерия»
направленность (профиль) «Нанотехнологии и наноматериалы»

ВВЕДЕНИЕ

Методические указания составлены с учетом требований Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования, в соответствии с рабочими учебными планами, рабочими программами дисциплины «Основы технологии керамических материалов» для студентов направленности (профиля) 28.03.02 «Наноинженерия».

В методических указаниях содержатся рекомендации к решению задач, выполнению заданий.

В структуры самостоятельной работы студентов входит:

- 1) Подготовка к практическим занятиям: изучение теоретического материала, выявление основных законов, уравнений и соотношений, используемых при решении задач по указанной теме;
- 2) Подготовка к лабораторным занятиям: изучение теоретического материала, ознакомление с методикой и порядком выполнения лабораторных работ, выполнение расчетов и обработка экспериментальных данных, оформление отчетов по выполняемой лабораторной работе;
- 3) Самостоятельное изучение тем: изучение теоретического материала, подготовка письменного обзора по темам, выносимым на самостоятельное изучение.
- 4) Подготовленный обзор студенты предоставляют в виде доклада или реферата на обсуждение, проводимого в рамках изучения дисциплины;
- 5) Подготовка к экзаменам (зачетам): изучение теоретического материала по полному курсу изучаемой дисциплины, подготовка по вопросам, выносимым на экзамен.

В процессе изучения дисциплины по темам, вынесенным на самостоятельное изучение, студенты должны подготовить обзор пользуясь научной литературой, учебниками, учебными пособиями, а также возможно использовать материалы электронных ресурсов сети "Интернет".

Самостоятельная работа с книгой может быть успешной, если текст не только прочитан, но и законспектирован. Существует несколько **форм записей**, но любая форма записи не даст нужного результата, если не будет пробуждать мысли того, кто ее ведет, если отсутствует активная работа ума и формирование своих выводов из прочитанного.

Выбор формы записи зависит от индивидуальных особенностей человека, его образованности и опыта. При этом не меньшую роль играет назначение записей, то есть то, какие задачи ставит перед собой человек (для самообразования, для выступления на семинаре, для использования в будущем).

Введение записей мобилизует наряду со зрительной памятью, также и моторную память. Кроме того, у человека, систематически ведущего записи изучаемой литературы, создается свой фонд материалов для быстрого повторения и мобилизации накопленных знаний.

Все записи должны быть удобными и компактными. Интервалы между строками должны быть достаточными, чтобы вписывать дополнения. Рекомендуется вести записи ручкой, а карандашом или ручкой другого цвета пользоваться для отметок и выделений при последующей работе. Полезно также датировать записи.

Записи могут носить различный характер: план, выписки, тезисы, аннотирование, конспектирование, реферирование.

1. План - наиболее краткая формой записи.. Это перечень вопросов, рассматриваемых в книге или статье. План обычно раскрывает структуру произведения, логику автора, способствует лучшей ориентации в содержании.

Так, составленным планом можно воспользоваться, чтобы вспомнить прочитанное или быстро отыскать в книге нужное место. Представление об основных пунктах плана дает оглавление книги, поэтому во многих случаях наименования глав и разделов можно использовать в качестве пунктов. Составление плана приучает логически мыслить, вырабатывать умение сжато и последовательно излагать суть вопроса в письменной и устной форме.

Существует два способа составления плана: работа над ним по ходу чтения и составление плана после ознакомления с произведением. При этом план получается более последовательным и стройным.

Трудность составления плана состоит в том, что надо выяснить для себя, прежде всего, построение изучаемого текста, ход мыслей автора и лишь затем изложить содержание работы кратко и ясно. При всей своей

краткости план дает представление о содержании прочитанного. Следует учесть, что форма плана не исключает цитирования отдельных мет и обобщений. Различают простой и развернутый план. В отличие от простого плана развернутый план не только содержит перечисление вопросов, но и раскрывает основные идеи произведения, может включать выдержки из него, схемы, таблицы. Планом, особенно развернутым, необходимо пользоваться при написании выступления или статьи.

В целом развернутый план дает гораздо большее представление о произведении, его основных идеях, задачах, которые в нем решаются. Он может включать положения, замечания, собственные мысли студента.

Важно знать, что составление планов помогает вырабатывать способность к отвлеченному, абстрактному мышлению, но наибольшую пользу составление плана даст подготовленным лицам, которые бывают достаточно лишь взглянуть на перечень основных вопросов, чтобы воспроизвести содержание прочитанного.

2. Тезисы – более сложная и совершенная форма записи, чем составление плана.

Это сжатое изложение основных мыслей прочитанного произведения или готовящегося выступления. Особенностью тезисов является их утвердительный характер.

В них сосредотачивается самое главное, только выводы и обобщения, в них меньше доказательств, иллюстрации и пояснений. Тезисы не должны повторять дословно текст, но в ряде мест могут быть близки к нему, воспроизводя некоторые характерные выражения автора, важные для понимания хода его мыслей. Составление тезисов помогает глубже понять основные идеи произведения, выделить главное в нем; приучают сжато, точно и четко сформулировать свои мысли, повышает культуру речи и письма. При составлении тезисов учитывают следующее. Прежде всего, если произведение небольшое, необходимо внимательно изучать его в целом, если большое – изучать по главам и разделам. Затем, когда будут ясны основные идеи, кратко и последовательно излагать их в виде пунктов.

Различают простые и сложные, развернутые тезисы. Если записывают только утверждение чего – либо, такой тезис называют простым, а сложным тезисом будет выражение главной мысли, содержащее, кроме утверждения, еще и краткое ее доказательство.

Часто тезисы формулируются самим автором как выводы и обобщения в заключении книги или разделах книги. Нередко тезисы выделяются в тексте другим шрифтом.

Рекомендуется делать тезисные записи своими словами, причем можно записывать один абзац за другим, учитывая смысловую связь между ними. Но в большинстве случаев следует составлять сводный тезис, сложный по форме. При этом объединяется несколько утверждений, тесно связанных между собой.

Тезисы по содержанию очень близки к **конспекту**, но конспект носит более описательный характер, и его положения не столь категоричны, как в тезисах. Кроме того, конспект представляет собой более полную форму записи.

Следует отметить, что различие между формами записей условно, но в любой форме запись – важнейшая часть самостоятельной работы с книгой.

3. Выписки. Это записи текста из книги: теоретических положений, статистических данных, имеющих по мнению читателя важное значение.

Достоинство выписок состоит в точности воспроизведения текста книги, удобстве пользования записями при последующей работе, в накоплении обобщений и фактического материала. Выписки полезны для повторения, освежения в памяти прочитанного, для быстрой мобилизации своих знаний, когда необходимо в короткий срок вспомнить материал. Выписки выделяют из текста самое главное и тем самым помогают глубже понять его. Без них

трудно обойтись при подготовке доклада, реферата, выступления. Выписки следует рассматривать как составную часть тезисов и конспектов.

Выписывать текст можно и по ходу чтения и после его завершения. В последнем случае надо замечать места, которые потом будут выписаны. Необходимо каждую выписку снабжать ссылкой на источник с указанием соответствующей страницы. Это нужно, чтобы в последствии можно было быстро найти в книге соответствующее место. Целесообразно выписывать из текста только такие места, в которых содержится самое главное, суть вопроса. Выписки должны быть ориентированы на изучение произведения в целом, а не отдельных мест, поскольку положения, вырванные из общего контекста, понимаются нередко совсем не так, как этого хотел автор. Иначе говоря, отдельно взятые, лишенные пояснений выдержки могут быть не поняты или поняты неправильно.

Выписки бывают дословные (цитаты) и «свободные», когда мысли автора излагаются своими словами. Следует учесть, что большие отрывки, которые трудно цитировать, целесообразнее в краткой форме переложить своими словами, но «яркие» и важные места лучше выписывать дословно. Каждую цитату следует заключать в кавычки. Если ее берут из середины предложения, то после вводных кавычек ставят три точки. Ставят их и в конце цитаты, если из предложения опущены последние слова.

Следует знать, что какого-либо единого метода выписок, годного для всех случаев, не существует, поскольку у каждого человека свои особенности мышления и восприятия, свой подход к теме. Все это влияет на содержание и характер выписок.

Выписки рекомендуется хранить в картотеке, конвертах или папках, на которых следует обозначить общую тему.

4. Аннотация – еще одна форма записи, являющаяся кратким обобщением содержания книги. Ею удобно пользоваться, если имеется намерение вернуться к изучаемому произведению. Аннотация может быть необходима и для того, чтобы не забыть о нем.

Для составления аннотации надо сначала полностью прочитать и глубоко продумать произведение. При всей своей краткости аннотация может содержать отдельные фрагменты авторского текста, а не только оценку книги или статьи.

5. Резюме очень близко к аннотации. Это запись, являющаяся краткой оценкой прочитанного материала. Различие между ними состоит в том, что аннотация сжато характеризует произведение в целом, а резюме концентрирует внимание на его выводах, главных итогах.

6. Конспект – наиболее совершенная и наиболее сложная форма записи. Слово «конспект» происходит от латинского «conspectus», что означает «обзор, изложение». В правильно составленном конспекте обычно выделено самое основное в изучаемом тексте, сосредоточено внимание на наиболее существенном, в кратких и четких формулировках обобщены важные теоретические положения.

Конспект представляет собой относительно подробное, последовательное изложение содержания прочитанного. На первых порах целесообразно в записях ближе держаться тексту, прибегая зачастую к прямому цитированию автора. В дальнейшем, по мере выработки навыков конспектирования, записи будут носить более свободный и сжатый характер.

Конспект книги обычно ведется в тетради. В самом начале конспекта указывается фамилия автора, полное название произведения, издательство, год и место издания. При цитировании обязательная ссылка на страницу книги. Если цитата взята из собрания сочинений, то необходимо указать соответствующий том. Следует помнить, что четкая ссылка на источник – непереносимое правило конспектирования. Если конспектируется статья, то указывается, где и когда она была напечатана.

Конспект подразделяется на части в соответствии с заранее продуманным планом. Пункты плана записываются в тексте или на полях конспекта. Писать его рекомендуется четко и разборчиво, так как небрежная запись с течением времени становится малопонятной для ее автора. Существует правило: конспект, составленный для себя, должен быть по возможности написан так, чтобы его легко прочитал и кто-либо другой.

Формы конспекта могут быть разными и зависят от его целевого назначения (изучение материала в целом или под определенным углом зрения, подготовка к докладу, выступлению на занятии и т.д.), а также от характера произведения (монография, статья, документ и т.п.). Если речь идет просто об изложении содержания работы, текст конспекта может быть сплошным, с выделением особо важных положений подчеркиванием или различными значками.

В случае, когда не ограничиваются переложением содержания, а фиксируют в конспекте и свои собственные суждения по данному вопросу или дополняют конспект соответствующими материалами их других источников, следует отводить место для такого рода записей. Рекомендуется разделить страницы тетради пополам по вертикали и в левой части вести конспект произведения, а в правой свои дополнительные записи, совмещая их по содержанию.

Конспектирование в большей мере, чем другие виды записей, помогает вырабатывать навыки правильного изложения в письменной форме важные теоретических и практических вопросов, умение четко их формулировать и ясно излагать своими словами.

Таким образом, составление конспекта требует вдумчивой работы, затраты времени и труда. Зато во время конспектирования приобретаются знания, создается фонд записей.

Конспект может быть текстуальным или тематическим. В **текстуальном конспекте** сохраняется логика и структура изучаемого произведения, а запись ведется в соответствии с расположением материала в книге. За основу тематического конспекта берется не план произведения, а содержание какой-либо темы или проблемы.

Текстуальный конспект желательно начинать после того, как вся книга прочитана и продумана, но это, к сожалению, не всегда возможно. В первую очередь необходимо составить план произведения письменно или мысленно, поскольку в соответствии с этим планом строится дальнейшая работа. Конспект включает в себя тезисы, которые составляют его основу. Но, в отличие от тезисов, конспект содержит краткую запись не только выводов, но и доказательств, вплоть до фактического материала. Иначе говоря, конспект – это расширенные тезисы, дополненные рассуждениями и доказательствами, мыслями и соображениями составителя записи.

Как правило, конспект включает в себя и выписки, но в него могут войти отдельные места, цитируемые дословно, а также факты, примеры, цифры, таблицы и схемы, взятые из книги. Следует помнить, что работа над конспектом только тогда будет творческой, когда она не ограничена текстом изучаемого произведения. Нужно дополнять конспект данными из другими источников.

В конспекте необходимо выделять отдельные места текста в зависимости от их значимости. Можно пользоваться различными способами: подчеркиваниями, вопросительными и восклицательными знаками, репликами, краткими оценками, писать на полях своих конспектов слова: «важно», «очень важно», «верно», «характерно».

В конспект могут помещаться диаграммы, схемы, таблицы, которые придадут ему наглядность.

Составлению **тематического конспекта** предшествует тщательное изучение всей литературы, подобранной для раскрытия данной темы. Бывает, что какая-либо тема рассматривается в нескольких главах или в разных местах книги. А в конспекте весь материал, относящийся к теме, будет сосредоточен в одном месте. В плане конспекта рекомендуется делать пометки, к каким источникам (вплоть до страницы) придется обратиться для раскрытия вопросов. Тематический конспект составляется обычно для того, чтобы глубже изучить определенный вопрос, подготовиться к докладу, лекции или выступлению на семинарском занятии. Такой конспект по содержанию

приближается к реферату, докладу по избранной теме, особенно если включает и собственный вклад в изучение проблемы.

Следующим методом самостоятельной работы с книгой является **реферирование** на определенную тему. Слово реферат употребляется в двух различных значениях:

1. Краткое изложение содержания книги, научной работы;
2. Доклад за заданную тему на основе критического образа литературных источников.

7. Реферат – это один из самых сложных видов самостоятельной работы с книгой, а для этого следует овладеть более простыми приемами работы – разработкой плана, составлением тезисов и конспектов. Подготовка реферата и выступление с его изложением углубляет знания, расширяет кругозор, приучает логически, творчески мыслить, развивать культуру речи.

При просмотре литературы намечается ориентировочный план реферата, в который включается обычно 3-4 основных вопроса или раздела. Каждом из разделов формулируются подвопросы, помогающие последовательно раскрыть содержание проблемы.

В процессе изучения материала формулировки подвопросов и разделов обычно уточняются. При реферировании следует делать выписки, записывать мысли, возникающие при чтении; следует также точно записывать и определения тех понятий, которые будут использованы в реферате. Из прочитанной литературы нужно заимствовать не буквальный текст, а важнейшие мысли, идеи, теоретические положения; можно цитировать небольшие отрывки, приводить диаграммы, схемы, чертежи, но главное – высказывать собственные соображения по вопросам реферата. Приведенные выше советы следует рассматривать как примерные, предполагающие и другие подходы, поскольку у каждого человека вырабатываются свои приемы и навыки составления рефератов. Большую помощь в работе над рефератом оказывают предисловия к монографиям и сборникам. В них можно найти сведения о цели издания, а также о существующих пробелах в исследовании.

При разработке плана реферата важно учитывать, чтобы каждый его пункт раскрывал одну из сторон избранной темы, а все пункты в совокупности охватывали тему целиком. Различают несколько композиционных решений реферата: во-первых, хронологическое, когда тема раскрывается в исторической последовательности; во-вторых, описательное, при котором тема расчленяется на составные части, в целом раскрывающие определенное явление; в-третьих, аналитическое, когда тема исследуется в ее причинно-следственных связях и взаимозависимых проблемах. Важно следить за тем, чтобы каждый пункт плана был соотнесен с главной темой и не содержал повторения в других пунктах. Важными разделами реферата является вступление и заключение. Во вступлении надо обосновать актуальность темы, обозначить круг составляющих ее проблем, четко и кратко определить задачу своей работы. В заключении делаются краткие выводы, подводятся итоги. В конце реферата должен быть приложен список литературы.

Поиск информации в Интернете лучше всего начинать с работы в **Интернет-каталоге**.

Один из наиболее полных и хорошо систематизированных каталогов в русскоязычном секторе Интернета. Есть много других Интернет-каталогов: www.yandex.ru, www.list.ru, www.rambler.ru (русскоязычные), www.altavista.com (англоязычный) и др. Выбор каталога зависит от вкусов пользователя, степени проработанности его тематической структуры, скорости доступа к ресурсам каталога и т.д.

2. Чтобы попасть на эту страничку, вам надо вписать URL(адрес) данного сайта в адресную строку вашего Интернет-обозревателя (браузера), которая находится в верхней части окна.

3. Перед вами откроется главная страница поисковой системы, например «Апорт».

4. Находим на этой странице ссылку на подкаталог «Наука и образование» и кликаем на ней мышью. Теперь мы попадаем на следующую страницу каталога, где пользователю предлагается выбрать интересующую его рубрику.

5. Ищем на этой странице ссылку на рубрики. Кликаем на нее. Загружается следующая страница, на которой будут ссылки на подрубрики. Под списком рубрик появятся ссылки на конкретные Интернет-ресурсы. Вы выбираете интересующий вас ресурс (при этом можно пользоваться краткой аннотацией, рейтингом популярности сайта, информацией о времени его последнего обновления) и кликаете на его ссылке. Откроется новое окно браузера, в которое будет загружен выбранный вами сайт.

Помимо **тематического поиска** в любом Интернет-каталоге есть **контекстный поиск**. Попробуем по Интернет-каталогу найти **ссылки** на газету «Нанотехнологии».

1. Набираем в окне браузера адрес любого из русскоязычных каталогов.

2. В появившемся поисковом окне набираем целиком словосочетание, например «газета Нанотехнологии», если система может работать со словосочетаниями, или слово «газета», а потом во втором поиске «география», если такой функции в системе не предусмотрено. Не забудьте только при втором поиске напротив поискового окна поставить галочку «Искать в найденном».

3. Через несколько секунд на экране вашего компьютера появятся первые десять или двадцать ссылок на Интернет-страницы, где поисковая система нашла указанные вами слова. При необходимости после просмотра первой порции ссылок на Интернет-ресурсы можно перейти к следующим. Ссылки на них вы найдете внизу экрана.

4. Для сохранения интересующих вас Интернет-страниц достаточно кликнуть мышкой на меню «файл» (оно находится в самой верхней части браузера) и выбрать пункт «сохранить как».

5. Появится диалоговое окно, где вам нужно будет указать папку для сохранения данной страницы, вписать имя, под которым она будет сохранена (по умолчанию страница сохраняется под тем же именем, что она имеет в Интернете).

6. Если все указано правильно, смело нажимайте на «ОК», в противном случае выбирайте «Отмену».

Часто бывает так, что всю страницу сохранять необязательно, так как интерес вызывают лишь отдельные ее элементы. Текстовая часть страницы без графики и средств мультимедиа сохраняется как файл языка HTML. Часто имеет смысл сохранять только текст, так как любые графические объекты занимают много места на дискетах и жестких дисках компьютера.

Если вам необходимо сохранить только графические элементы страницы (рисунки, фотографии и т.д.), достаточно кликнуть на интересующей вас картинке правой клавишей мыши. Появится диалоговое окно, в котором следует выбрать пункт «Сохранить рисунок как».

Следует помнить, что вы не сможете редактировать составленные в формате HTML Интернет-страницы. В случае если вам по каким-то причинам нужно **внести** в них **правку**, дополнить своими материалами, включить в готовый текстовый документ, то нужно:

1. Выделить мышью в окне браузера необходимый фрагмент текста (весь текст выделяется после нажатия на команды меню «правка» и «выделить все»);

2. Копировать его (команда «копировать» на вкладке «Правка» / «edit»);

3. Вставить в нужный текстовый файл в программе Word (команда «Вставить» / «Paste»).

Вы также можете **распечатать** нужные вам страницы:

1. Одновременно нажмите клавиши **ctrl** и **P** или выберите команду «Печать» / «Print» на вкладке «Файл».

2. Если вам не нужно распечатывать всю страницу, то вы можете распечатать ее фрагмент. Для этого вы выделяете интересующий участок страницы мышью, а в диалоговом окне печати, указывая диапазон печати, выберите пункт «Выделенный фрагмент».

3. Если вы хотите вернуться на предыдущую страницу, достаточно кликнуть мышкой кнопку «Назад», которая находится в левом верхнем углу окна вашего браузера. Обратный шаг можно сделать, нажав на стрелку «Вперед».

Для того чтобы в следующий раз точно попасть на нужную вам страницу Интернета, совсем не обязательно переписывать ее адрес, часто громоздкий и сложный. Достаточно всего лишь добавить ссылку на страницу в папке «Избранное» (она расположена вверху экрана, на рабочей панели браузера).

Если вы хотите запомнить много страниц и к тому же систематизировать их, то направляйтесь на специальный сайт www.zakladki.ru, где вы сможете сохранить гиперссылку на любую Интернет-страницу. В этом случае вы сможете работать не только со ссылками, подобранными вами, но и другими пользователями (при условии, что доступ к ним не закрыт паролем).

В первую очередь нужно обращать внимание на собственно научные труды признанных авторов, которые посоветовали вам преподаватели. Нередко в Интернете выкладываются материалы конференций. Полезным будет поискать специализированные Интернет-журналы и электронные библиотеки. Отсутствие фамилии автора у материала и грамматические ошибки в статье должны насторожить. Используйте подобные материалы как вспомогательные и иллюстративные, но не как основные.

Оформление Интернет-информации:

Как и другие источники информации, сайты обязательно должны быть указаны в списке использованной литературы.

Согласно принятым стандартам оформляется Интернет-источник таким образом:

Ссылка на ресурс (не общая ссылка на портал, а именно на страницу с использованным текстом); фамилия и инициалы автора; заглавие статьи, эссе или книги.