

УДК 665.551

Ю.С.Повстяна

Луцький національний технічний університет

ОГЛЯД ОСНОВНИХ МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ З КЕРАМІКИ

У статті проведено огляд та аналіз існуючих методів отримання порошків з кераміки. Зроблено висновки щодо підходу до розробки шихтових складів матеріалу при створенні і проектуванні технічної кераміки.

Ключові слова: шихта, диспергування, подрібнення, дозування.

Кераміка відноситься до основних матеріалів, що роблять визначальний вплив на рівень і конкурентноздатність промислової продукції. Цей вплив збережеться й у найближчому майбутньому. Увійшовши в техніку і технологію наприкінці 60-х років, кераміка за короткий час зробила дійсну революцію в матеріалознавстві, ставши третім промисловим матеріалом після металів і полімерів.

Однією з переваг керамічних матеріалів вважається їх здатність стабільно працювати в умовах дії високих навантажень, градієнта температур, агресивних середовищ, у розплавах при збереженні механічних і термодинамічних властивостей і т.д. Це може бути досягнуто, в першу чергу, за рахунок індивідуальної будови кристалічної решітки матеріалу, особливостей міжатомної взаємодії в хімічних сполуках, що формують структуру керамічних матеріалів [1].

Процеси отримання керамічних порошків є першочерговим в технологіях виготовлення різноманітних виробів усілякого призначення.

З одного боку, вимоги до керамічних порошків залежно від її цільових властивостей можуть бути різними, з іншого боку, до найбільш загальних з них відносяться наступні: заданий хімічний, фазовий і гранулометричний склад, їх однорідність, активність та ін.

Тому метою даної статті було провести огляд та аналіз основних методів отримання керамічних порошків, оцінити їх переваги та недоліки.

Методи отримання керамічних порошків можна розділити принципово на дві великі групи: засновані на *диспергуванні (подрібненні)* початкових матеріалів і, навпаки, на їх *конденсації*, тобто виділенні твердих речовин з рідкої або газоподібної фази.

Методи першої групи поділяють залежно від принципів, покладених в основу процесів диспергування: стирання, удар, тиск, вибух, ультразвукова дія, електромагнітний імпульс, електроіскрове або дугове диспергування, електрохімічна або хімічна корозія, лазерна дія, руйнування матеріалу за рахунок послідовних теплових змін та ін.

До другої групи відносяться, наприклад, розкладання металоорганічних сполук, різні варіанти осадження з розчинів, спарювання сольових розчинів, осадження за рахунок реакцій в газовій фазі, конденсація пари, кріохімічний метод, розпилююче сушіння тощо. Особливістю отримання порошків таких матеріалів, як складні оксиди, є те, що в його ході часто протікають хімічні реакції розкладання початкових речовин (солей, органічних сполук, гідроксидів), а далі здійснюється твердофазний синтез фаз заданого складу. Методи отримання компактних важкооксидних матеріалів можна поділити на власно керамічні і методи з використанням технологій розчинів (зокрема, сольових) (рис.1).

1. Аналіз і підготовка вихідної сировини.

Важливе місце при отриманні кераміки займає аналіз і підготовка початкової сировини, в якій, зокрема, необхідне визначення змісту основної речовини, індиферентних і небажаних домішок, гранулометричного, фазового складу. Останні часто знаходяться у взаємозв'язку з активністю початкових реагентів. Так при отриманні різних феритів за керамічною технологією найбільш активною формою використовуваного оксиду заліза є $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, її наявність значно прискорює протікання синтезу. Визначення співвідношення кількості цієї форми та інших модифікацій проводять методом рентгенофазового аналізу або за допомогою термічного аналізу на дериватографі, використовуючи те, що при температурі біля $560\text{ }^\circ\text{C}$ відбувається перехід $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, що супроводжується екзотермічним ефектом, інтенсивність якого пов'язана з кількістю активної фази [2].

2. Дозування.

Дозування проводять з максимально можливою точністю, як правило застосовуючи масові форми початкових речовин. Часто потрібне попереднє прокалювання реагентів для видалення адсорбованої з навколишнього середовища вологи, вуглекислого газу та ін., або необхідне врахування коефіцієнта втрат при прокалюванні [3].

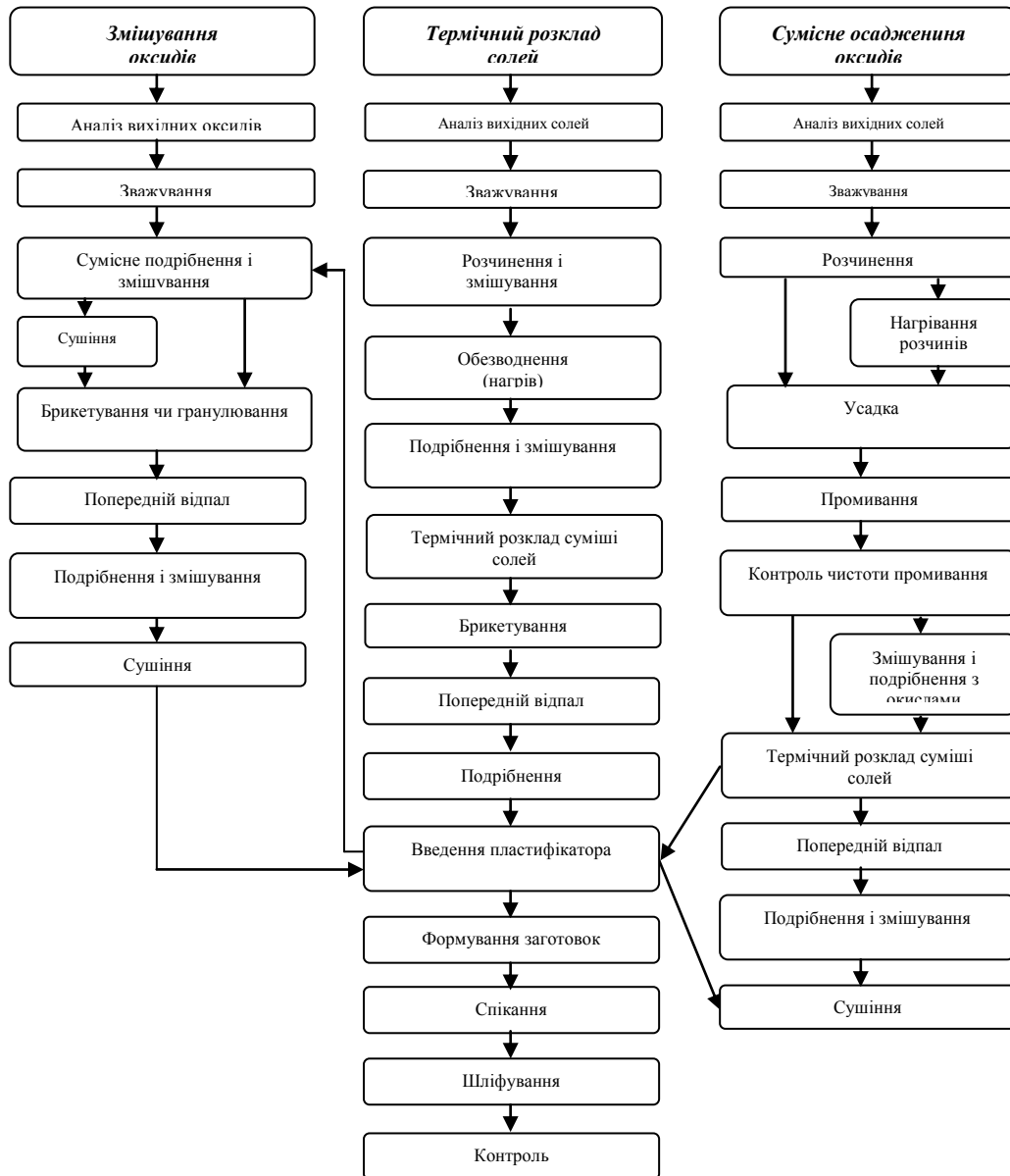


Рис.1. Методи отримання компактних важкооксидних матеріалів

3. Змішування і подрібнення.

Змішування реагентів часто поєднується з їх додатковим подрібненням. Пристрої, які використовуються для цієї мети, це найбільш часто застосовувані кульові або роликіві барабани та вібраційні млини [4].

У чистому вигляді (без подрібнення) операція змішування здійснюється в змішувачах різних типів, що обертаються: біконічних, V-подібних, змішувачах "п'яна бочка" (рис.2). Грубе подрібнення проводять на дробилках: щічкових, молоткових, ножових та ін.

Критерієм повноти процесу змішування є поверхня розподілу змішуваних фаз S. Протікання змішування описується рівнянням [5]:

$$dS/dt = -K(S_{max} - S), \quad (1)$$

До критеріїв якості подрібнення можна віднести: середній розмір частинок порошку, розподіл їх за розмірами, питома поверхня керамічного матеріалу, активність порошоків.



Рис.2. Види змішувачів для порошоків

Середній розмір частинок порошку визначають, застосовуючи ситовий (для частинок не дрібніше 40 мкм), седиментаційний, мікроскопічний аналізи [2–4]. При цьому масова, об'ємна або кількісна частка визначається за даними аналізу наступним чином:

$$D_i = d_i \cdot 100 / (d_1 + d_2 + d_3 + \dots + d_n), \quad (2)$$

Середній розмір частинок при цьому визначається як:

$$d_{cp} = \frac{\sum m_i d_i}{\sum m_i}, \quad (3)$$

де m_i – маса i -тої фракції порошку; d_i – середній арифметичний розмір частинок в i -тій фракції;

Питома поверхню оцінюють, наприклад, методом вимірювання газопроникності (за падінням швидкості потоку газу або тиску при проходженні його через стандартний порошоків зразок), для чого необхідно спочатку здійснити калібрування по порошках з відомою поверхнею. Один з надійних способів – низькотемпературна сорбція газів (наприклад, азоту) з тепловою десорбцією, визначення кількості сорбованих газів проводять волюметричним, гравіметричним та іншими методами [3].

Ефективним способом поліпшення якості подрібнення матеріалів є використання рідких середовищ змішування, а також добавок поверхнево активних речовин (ПАР) [6]. Це дозволяє уникнути явища самолікування тріщин у частинках за рахунок адсорбції на знов виникаючих поверхнях молекул рідин і ПАР та їх розклинюючої дії. Наявність речовин, що адсорбуються, вносить додатковий внесок з погляду енергетики руйнуючих сил. Як середовище помелу беруть зазвичай воду, в тих випадках, коли її присутність небажана через гідролітичну дію, беруть спирти, кетони та інші речовини, які зручні тим, що потім легко віддаються при сушці шихти. Як ПАР застосовують добавки жирних кислот, спиртів, триетаноламін, розчинні полімери. Концентрація ПАР визначається, виходячи із співвідношення:

$$C = MS_{num} / Nq, \quad (3)$$

де M – молекулярна маса ПАР; N – число Авогадро; q – посадочний майданчик молекули ПАР.

Основні особливості використання поширених пристроїв для подрібнення.

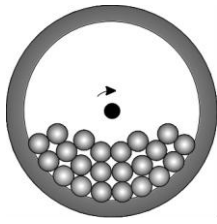
Кульовий барабанний млин

Кульовий барабанний млин (рис.3) має наступні **переваги**:

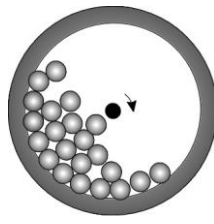
- простота конструкції і використання;
- хороше змішування матеріалів (коефіцієнт неоднорідності складає 3-5%);

Недоліки:

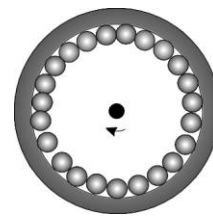
- тривалість процесів подрібнення;
- невисокий об'ємний коефіцієнт завантаження (40-45%);
- значне намелювання у пристрої.



При низьких швидкостях обертання кулі котяться і подрібнення речовини відбувається за рахунок тертя
 $V = 0,4 - 0,6 n_{кр}$



При середніх швидкостях обертання кулі і котяться, і падають. Подрібнення відбувається і за рахунок удару і за рахунок стирання
 $V = 0,78 - 0,8 n_{кр}$



При високих швидкостях кулі притискаються до стінки відцентровими силами і стирання майже не відбувається
 $V > 0,8 n_{кр}$

Рис.3. Кульовий барабанний млин
 Вібраційні кульові млини (рис.4)

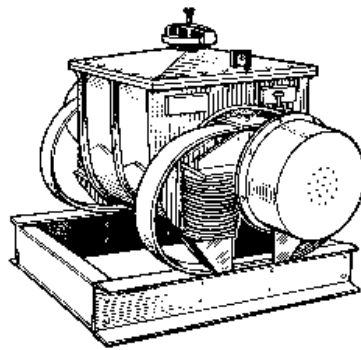


Рис.4. Зовнішній вигляд вібраційного кульового млина

Переваги:

– високий коефіцієнт заповнення об'єму (кулі до 0,75 об'єму, матеріалу – близько 0,1-0,2, разом: $K_{зап.} = 80-85\%$);
 – малий час обробки матеріалів (зазвичай 0,5-2 год.).

Недоліки:

– намелювання матеріалу млина і куль;
 – велика неоднорідність при змішуванні ($V_{неодн.} \gg 15\%$).

Взагалі на практиці відносно рідко вдається реалізувати в керамічних порошках і виробих на їх основі весь потенційний рівень властивостей, який закладений у фізико-хімічній природі міжатомних зв'язків у кристалах. Все це із-за проблематичності створення ідеальних керамічних структур із застосуванням сучасних технологій.

Тому підхід до створення і проектування кераміки ґрунтується на розробці шихтових складів матеріалу, проведенні досліджень формування на їх основі структур і властивостей у поєднанні з реальними умовами експлуатації керамічних виробів. Такий підхід базується на положеннях про пряму взаємозалежність складу і структури, що формується технологічними перерозподілами керамічних порошкових композицій, з комплексом властивостей розроблених матеріалів і експлуатаційними характеристиками виробів.

1. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. - М.: Металлургия, 1979. - 470с.
2. Композиционные материалы: Справочник/ под ред. Д.М.Карпиноса. Киев,1985.
3. Третьяков Ю.Д., Метлин Ю.Г. Керамика – материал будущего.М.,1987.
4. Тонкая техническая керамика. / Под ред. Х.Янагида; пер. с японского.- М.: Металлургия, 1986.- 179с.
5. Керамические материалы. / Под ред. Г.Н.Масленниковой. М.: Стройиздат, 1991.-135с.
6. Швейкин Г.П., Алямовский С.И., Зайнуллин Ю.Г. Соединения переменного состава, твердые растворы. Свердловск: Химия, 1984-289с.