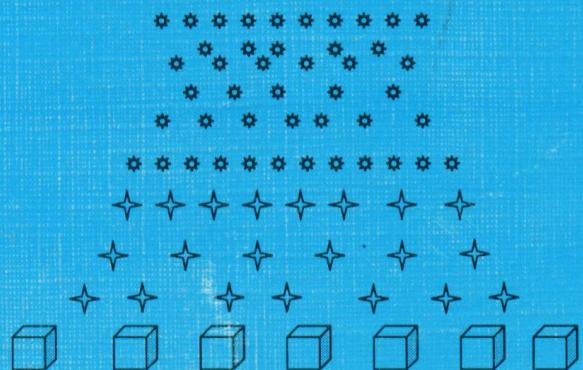


**Ю.П.УДАЛОВ, А.М.ГЕРМАНСКИЙ,
В.А.ЖАБРЕВ, В.Г.КАЗАКОВ, С.А.МОЛЧАНОВ,
Э.Я.СОЛОВЕЙЧИК**

.....
.....
.....
.....
**ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ
ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**



**Ю.П.УДАЛОВ, А.М.ГЕРМАНСКИЙ, В.А.ЖАБРЕВ,
В.Г.КАЗАКОВ, С.А.МОЛЧАНОВ, Э.Я.СОЛОВЕЙЧИК**

**ТЕХНОЛОГИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Допущено Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов вузов,
обучающихся по специальности
«Химическая технология неорганических веществ»

Санкт-Петербург
2001

УДК 621.762.2 + 62-408.2

Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабрев В.А., Казаков В.Г., Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я.

Технология неорганических порошковых материалов и покрытий функционального назначения.

Учеб. пособ. для хим.-технол. спец. вузов. Под ред. Ю.П. Удалова. СПб., 1999. Объем 20 п.л. с илл.

Книга подготовлена и издана при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "ИНТЕГРАЦИЯ", (контракт НА0141 УНЦ "Оптика и научное приборостроение") СПбГТИ(ТУ), ИХС РАН, АОЗТ "Аbrasивный завод "Ильич", ЗАО "Интершлиф".

В книге изложены теоретические представления о процессах образования функциональных порошков (прекурсоров) и функциональных покрытий и технологические схемы их получения из различных фазовых состояний основных компонентов сырья (газа, жидкости, твердого тела, плазмы). Показана взаимосвязь фазового состояния исходного сырья и технологии с дисперсностью, формой частиц, другими свойствами порошков, возможными направлениями использования порошков в других технологиях и для получения изделий, отвечающих повышенным требованиям современной техники.

ISBN 5-9276-0009-3

© Удалов Ю.П., Германский А.М., Жабрев В.А., Казаков В.Г.,
Молчанов С.А., Соловейчик Э.Я. 2001 г.

© ООО «Янус», оригинал-макет, 2001 г.
Лит. редактор О.В.Шевченко

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	7
1. Порошковые материалы (общие понятия и определения) ...	9
1.1. Параметры необходимые для характеристики порошков	11
1.2. Свойства индивидуальных частиц	13
1.3. Свойства порошковых материалов	18
2. Технология плазмохимического и газофазного синтеза функциональных порошков	27
2.1. Основные технологические стадии грануляции с помощью распылительной сушки	29
2.1.1. Основные свойства теплоносителя	30
2.1.2. Процессы при теплообмене жидкой капли с теплоносителем	35
2.1.3. Технология распылительной сушки	41
2.1.4. Оборудование для распылительной сушки	47
2.2. Основные технологические стадии плазмохимического получения порошков	50
2.2.1. Подготовка плазмообразующего газа	51
2.2.2. Подготовка сырья	55
2.2.3. Процессы в плазмохимическом реакторе	57
2.2.4. Взаимодействие дисперсной фазы с плазмой	61
2.2.5. Физические и химические превращения в частичках сырья и продуктов плазмохимической реакции	71
2.2.6. Разделение продуктов плазмохимического синтеза	75
2.2.7. Сферилизация и плакирование порошков	81
2.2.8. Конденсация ультрадисперсных порошков в плазменном потоке	87
2.3. Плазмохимическая технология порошков оксидов	90
2.4. Плазмохимическая технология порошков тугоплавких безкислородных соединений	104
2.5. Оборудование плазмохимического производства порошков	117
2.6. Сертификация порошков, полученных по плазмохимической технологии	118
2.7. Техника безопасности и охрана труда при плазмохимическом получении порошков	119
3. Технология функциональных порошков из жидкой фазы	127
3.1. Теоретические основы технологии функциональных порошков с использованием жидкой фазы	129

3.1.1. Физико-химические свойства воды как растворителя при синтезе функциональных порошков	129
3.1.2. Принципы золь-гель метода получения порошковых материалов	144
3.1.3. Законы переноса количества движения (импульса), энергии и массы в жидкости	146
3.1.4. Распыления струй жидкости	148
3.1.5. Распыление расплава	151
3.1.6. Высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР)	155
3.2. Технология функциональных порошков из жидкой фазы	156
3.2.1. Технология функциональных порошков из растворов	156
3.2.1.1. Переработка на глинозем низкокремнистых бокситов (способ Байера)	159
3.2.1.2. Переработка на глинозем высококремнистого алюминиевого сырья	163
3.2.2. Технология гидротермального синтеза порошков	167
3.2.2.1. Синтез порошков простых и сложных оксидов	168
3.2.2.2. Гидротермальный синтез бескислородных соединений	170
3.2.2.3. Материалы и оборудование для гидротермального синтеза	171
3.2.2.4. Гидротермальная технология корунда	174
3.2.3. Золь-гель технология получения порошковых материалов	182
3.2.3.1. Золь-гель технология материалов из оксида алюминия	184
3.2.4. Криохимическая технология получения порошков	188
3.3. Технология порошков из расплавов	195
3.3.1. Технология диспергирования расплавов струёй энергоносителя	195
3.3.2. Технология порошков центробежным распылением (экстракцией)	203
4. Получение порошков в условиях сверхвысокого давления	207
4.1. Теория образования порошков синтетического алмаза и сфалеритного нитрида бора	209
4.1.1. Термодинамика полиморфных состояний углерода и нитрида бора	209
4.1.2. Механизм и кинетика образования кристаллов алмаза и BN _{сф}	215
4.1.2.1. Зародышеобразование	217

4.1.2.2. Рост кристаллов	221
4.2. Классификация и марки зёрен алмаза и BN _{сф}	226
4.2.1. Гранулометрия порошков алмаза и BN _{сф}	227
4.2.2. Прочностные характеристики зёрен алмаза и BN _{сф}	239
4.3. Методы получения и механизм образования графитоподобного нитрида бора.....	250
4.3.1. Карботермическое восстановление борной кислоты....	250
4.3.2. Методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)	256
4.3.3. Получение BN _г из борной кислоты и карбамида	260
5. Технология порошков механическим измельчением	267
5.1. Виды измельчения и характеристики получающихся порошков	269
5.1.1. Дробление	217
5.1.2. Энергетические затраты на измельчение	274
5.1.3. Измельчители раскалывающего и размалывающего действия	277
5.1.4. Измельчители раздавливающего действия	284
5.1.5. Измельчители истирающе-раздавливающего действия .	286
5.1.6. Измельчители ударного действия	289
5.1.7. Автоматизация процессов измельчения	298
5.1.8. Классификация порошков	299
5.1.8.1. Пневматические классификаторы	300
5.1.8.2. Грохочение	308
5.1.8.3. Гидравлическая классификация	316
5.1.8.4. Основы математико-статистической теории гидроклассификации микропорошков	319
5.1.8.5. Аппараты для гидравлической классификации	324
5.1.8.6. Обесшламливающие классификаторы	334
5.2. Технология шлифовальных материалов из карбида кремния.....	339
5.3. Технология шлифзерна и шлифпорошков нормального электрокорунда	344
5.4. Технология микрошлифпорошков	348
6. Технология функциональных покрытий	359
6.1. Гетерофазные реакции при нанесении и покрытий и эксплуатации изделий с покрытиями	362
6.1.1. Кинетика гетерофазных реакций	362
6.1.2. Описание кинетики диффузионных процессов в многокомпонентных системах	371
6.1.2.1. Термодинамический подход к решению диффузионных задач	372

6.1.2.2. Определение диффузионных характеристик процесса	376
6.1.2.3. Анализ процессов формирования покрытий	
с помощью диаграмм состояния.....	379
6.2. Классификация функциональных покрытий	386
6.2.1. Шликерно-обжиговые покрытия	386
6.2.1.1. Приготовление шликара	387
6.2.1.2. Подготовка поверхности подложки	389
6.2.1.3. Нанесение шликара или пудры.....	390
6.2.1.4. Обжиг покрытия	391
6.2.2. Нанесение покрытий из растворов	393
6.2.2.1. Приготовление растворов структурирующего вещества .	394
6.2.2.2. Приготовление растворов, содержащих все	
компоненты покрытия	395
6.2.2.3. Нанесение покрытий на поверхность подложки	397
6.2.2.4. Формирование покрытий, наносимых по	
растворной технологии	398
6.2.3. Напыленные покрытия	398
6.2.3.1. Газопламенное напыление.....	399
6.2.3.2. Детонационное напыление	402
6.2.3.3. Метод электродуговой металлизации	402
6.2.3.4. Плазменное напыление	404
6.2.3.5. Высокочастотное индукционное напыление	407
6.2.3.6. Вакуумное напыление	407
6.2.4. Реакционно-связанные и реакционно-	
отверждаемые покрытия	408
6.2.4.1. Диффузионные покрытия	409
6.2.4.2. Пиролитические покрытия	411
6.2.5. Классификация покрытий по функциональным	
признакам	414
6.2.5.1. Антикоррозионные покрытия	414
6.2.5.2. Электроизоляционные и электропроводящие покрытия .	415
6.2.5.3. Покрытия, повышающие механические	
свойства изделия	417
6.2.5.4. Теплозащитные покрытия	418
6.2.5.5. Оптические и эмиссионные покрытия	419
6.3. Материалы, используемые для нанесения покрытий ..	420
6.3.1. Оксиды	420
6.3.2. Карбиды, нитриды, бориды и силициды.....	423
6.3.3. Интерметаллиды	424
6.3.4. Металлы	424
6.4. Требования, предъявляемые к функциональным	
покрытиям	425

ВВЕДЕНИЕ

Структурная перестройка промышленности России выдвигает новые требования к специалистам по производству материалов. Мировая практика последних 10-15 лет показала, что создание качественных изделий новой техники (для электроники, машиностроения, функциональной керамики и т.п.) требует особого внимания к организации материала в двух и трёхмерном пространстве, что предполагает всё возрастающую роль материалов-предшественников (*precursors* – прекурсоров). Только из порошков заданной химической чистоты, гранулометрического состава зерен (с учетом дисперсности и формы зерен), степенью энергетической насыщенности поверхности зерен, можно получать изделия с высокой степенью воспроизведения их потребительских свойств и высоким процентом выхода годных изделий в последующих переделах.

В современных технологиях работает не только чисто химическая природа компонентов, но и особым образом подготовленная поверхность материала (порошка или покрытия). Это и вызвало появление нового направления в технологии неорганических веществ: технологии функциональных порошков и покрытий. Для металлических порошков данные проблемы решены в большом количестве работ, обобщенных, например, в книгах [1, 2, 3]. За последние годы появилось много работ, технологий и малотоннажных производств связанных с оксидными, нитридными, карбидными и т.п. порошками и покрытиями, создаваемыми для четко очерченной функции в будущем изделии. Эти сведения рассеяны по многочисленным, часто мало доступным источникам. Предлагаемое учебное пособие является одним из первых обобщений на эту тему и создано на базе лекций, читаемых в С.Петербургском Государственном технологическом институте (Техническом Университете), для студентов, обучающихся по специальности "Технология неорганических веществ" (специализации "Технология электротермических и плазмохимических производств"). Такой подход предопределил структуру книги и то

обстоятельство, что она не перегружена библиографическими ссылками (приведены лишь крупные обобщающие монографии, и ключевые работы). Общим в подходе к весьма разнородной проблеме получения двумерных и трёхмерных материалов (покрытий и порошков) для авторов является необходимость охарактеризовать различные технологические приёмы как путь или способ создания той или иной размерности, градиента концентрации химических элементов в зерне, других поверхностных и объёмных свойств. При этом ключевой процесс, приводящий к заданному результату, протекает в одном из четырёх фазовых состояний (газ, плазма, жидкость, твёрдое тело). Это послужило основой классификации методов, представленных в виде глав учебного пособия. Целевой продукт (порошок-прекурсор) должен быть соответствующим образом охарактеризован, что вызвало необходимость появления главы, посвящённой сертификации порошков. Методы исследования порошков – особая проблема, которая в данном учебном пособии не рассматривается, имеются лишь ссылки на соответствующие работы. В учебном пособии рассматриваются как функциональные порошки (трёхмерные образования), так и покрытия (двумерные структуры). Это позволяет студенту лучше усвоить процессы, обусловленные поверхностными явлениями, и возникающими в результате свойствами функционального материала.

Авторы надеются, что книга будет полезна не только студентам, но и инженерно-техническим работникам, занимающимся проблемами исследования и производства неметаллических негорячих прекурсоров и функциональных покрытий.

Авторы разделов: 1, 2, 3 – Ю.П.Удалов, 4 – А.М.Германский, 5 – Ю.П.Удалов, В.Г.Казаков, С.А.Молчанов, Э.Я.Соловейчик, 6 – В.А.Жабрев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Андриевский Р.А. *Порошковое материаловедение*. М.: Машиностроение, 1991. - 205 с
- [2] Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. и др. *Порошковая металлургия и напыленные покрытия*. М.: Металлургия, 1987. - 792 с.
- [3] Кипарисов С.С., Падалко О.В. *Оборудование предприятий порошковой металлургии*. М.: Металлургия, 1988. - 448 с.

Глава 1.

ПОРОШКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Порошковыми материалами (порошками) называют материалы, состоящие из множества индивидуальных твердых частиц, размер которых не превышает несколько сотен микрометров, занимающих определенный объем и имеющих определенную плотность упаковки частиц.

Предельные размеры порошков (минимальные и максимальные размеры частиц) не регламентированы достаточно четко и находятся в диапазоне между 20 нм и 500 мкм. Порошки с размером частиц менее 0,5 мкм называют ультрадисперсными (УДП). В некоторых случаях для материалов с размерами частиц, находящихся в диапазоне 20 нм...100 мкм, применяют термин "пыль" (материалы, полученные из газовой среды). Для порошков с размером частиц менее 10...20 мкм применяют термин "высокодисперсные порошки". При наличии частиц размером более 20...50 мкм порошок относят к грубодисперсным.

Качественное различие грубодисперсных, дисперсных и ультрадисперсных порошков прежде всего связывают со способностью последних двух образовывать устойчивые разветвленные структуры и агрегаты. Грубодисперсные материалы, по Урьеву, начинаются с диаметра частиц:

$$d_r \geq \sqrt[3]{\frac{F_1}{\rho \cdot g}} \quad (1)$$

где F_1 — прочность контактов между частицами; ρ — плотность; g — ускорение силы тяжести.

В зависимости от дисперсности (распределения частиц порошка по размерам), одно и то же химическое вещество может иметь различные свойства в статических и динамических условиях. Это определяется формой частиц, способом их взаимной упаковки, аутогезионной связью между частицами.

Форма и размеры порошкового тела зависят от условий его формирования и свойств порошка, а также определяется формой емкости.

Классификация свойств порошков по Е.И.Андреанову представлена в табл.1.1.

1.1. ПАРАМЕТРЫ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРОШКОВ

Химический состав порошков зависит от содержания основных примесей в исходном сырье, технологии получения порошка (наличия активирующих, стабилизирующих и других тех-

Таблица 1.1
Классификация свойств порошковых материалов



нологических добавок), различных механических загрязнений и газов.

В технических условиях на порошки завод-изготовитель указывает чаще всего только содержание основного вещества и при-

месей. Оно определяется методами химического или рентгенофлуоресцентного анализа, спектральным анализом. В зависимости от вида основного химического вещества эти методики стандартизованы. Примеси в порошках могут присутствовать в виде твердых растворов или химических соединений с основным компонентом, либо в виде механических загрязнений (оксидов, частиц рабочих органов дробильных и размольных агрегатов и т.п.).

Остальные свойства вещества частицы определяются для образцов, состоящих из многих зерен по соответствующим методикам.

Имеется в виду определение плотности, упругопластических свойств, электропроводности, диэлектрических свойств, магнитных свойств, гигроскопичности, растворимости, температуры фазовых переходов.

1.2. СВОЙСТВА ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Частица — это трехмерное образование твердой фазы, имеющее поверхность раздела с газообразной или жидккой фазой и только точечные контакты с остальной твердой фазой.

Геометрические параметры частиц

Форма частицы обычно в той или иной степени отклоняется от шарообразной. Для описания этого отклонения используют факторы (или коэффициенты) формы:

- V — объем частицы в мм^3 ;
- \bar{V} — средний объем частицы в порошковом теле в мм^3 ;
- S — поверхность частицы в мм^2 ;
- \bar{S} — средняя поверхность частицы в порошковом теле в мм^2 ;
- F — площадь сечения, мм^2 ;
- \bar{F} — средняя площадь частицы в порошковом теле, мм^2 ;
- F_p — проективная площадь сечения (площадь сечения проекции частицы), мм^2 ;
- H — высота частицы, мм ;
- \bar{H} — средняя высота частиц в порошковом теле, мм ;
- l — характерный линейный размер, мм ;
- \bar{d} — средний размер частицы, мм ;
- d_v — эквивалентный диаметр (диаметр шара, равного объему частицы), мм ;
- d_s — стоксовый диаметр (диаметр шара, имеющего одинаковую с частицей плотность и скорость падения в жидкости), мм ;
- L_p — проекционный периметр (периметр проекции частицы), мм ;

- L_v — эквивалентный периметр (периметр круга, равновеликого по площади проекции частицы), мм.

Для количественного описания формы частицы используют безразмерную характеристику — фактор формы. В настоящее время для различных целей используют два вида факторов:

- а) физические факторы формы;
- б) корреляционные факторы формы.

Физические факторы формы являются безразмерными коэффициентами, характеризующими форму частицы (обычно они нормированы к единице). Для этого берут отношение двух характерных размеров частиц (поверхность S и объем V , периметр равновеликого круга в сечении частицы к периметру изображения частицы). Для получения безразмерного коэффициента используют соответствующие степени величин:

$$K_\phi = \frac{2.2V^{1/3}}{S^{1/2}} = \frac{3.545\sqrt{F_p}}{L} \quad (1.2.1)$$

Коэффициенты получены при нормировании формы к шару (кругу), для которого $K_\phi = 1$.

Корреляционные факторы формы — безразмерные постоянные величины или функции, характеризующие связь между структурой материала и его свойствами.

Например, для количественной интерпретации экспериментов по седиментации аппроксимируют частицы эллипсоидом с осями a и b ($a \geq b$). Тогда, приняв, что отношение ϕ — скоростей оседания эллипсоида и сферы одинакового объема, получим факторы формы:

- фактор, связывающий объем со средним диаметром \bar{D}_v

$$K_u = \frac{\pi}{6R}$$

- фактор, связывающий поверхность со средним диаметром \bar{D}_v

$$K_\lambda = 3R + \frac{1.5 \ln \left[1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} \right]}{R\varepsilon} \cdot \frac{R}{a}, \quad (1.2.3.)$$

где $R = a/b$; $\varepsilon = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$

Для описания частиц неправильной формы используют критерий формы:

$$K = \frac{d_v}{d_p} \quad (1.2.4)$$

Для сферы $K=1$, а для всех других форм $K<1$. Для вычисления критерия формы необходимо знать удельную площадь A проекций частиц порошка массой 1 г ($\text{см}^2/\text{г}$), объем частиц V ($\text{см}^3/\text{г}$) (величина обратная плотности), число частиц в 1 г порошка (величина обратная средней массе частицы):

$$K = \frac{d_v}{d_p} \frac{\left(\frac{6V}{\pi N}\right)^{1/3}}{\left(\frac{4A}{\pi N}\right)^{1/2}} = \frac{1.1V^{1/3}N^{1/6}}{A^{1/2}} \quad (1.2.5)$$

Если использовать величины объема, поверхности частицы и ее проективного диаметра, то получим соответствующие критерии формы:

$$K_v = \frac{V}{d_p^3}, \quad (1.2.6)$$

$$K_s = \frac{S}{d_p^2} \quad (1.2.7)$$

Отношение K_s/K_v есть мера формы частицы.

Для оценки характера поверхности частицы Хаузнером предложена методика с использованием описанных прямоугольников минимальной площади (рис.5.2.1).

Для этих прямоугольников определяют относительные размеры сторон a и b , площадь A и периметр частицы C . На основании этих величин рассчитывают:

— фактор удлиненности частиц

$$x = \frac{a}{b} \quad (1.2.8)$$

— фактор объемности

$$y = \frac{A}{a \cdot b} \quad (1.2.9)$$

— поверхностный фактор

$$z = \frac{C^2}{12.6A} \quad (1.2.10)$$

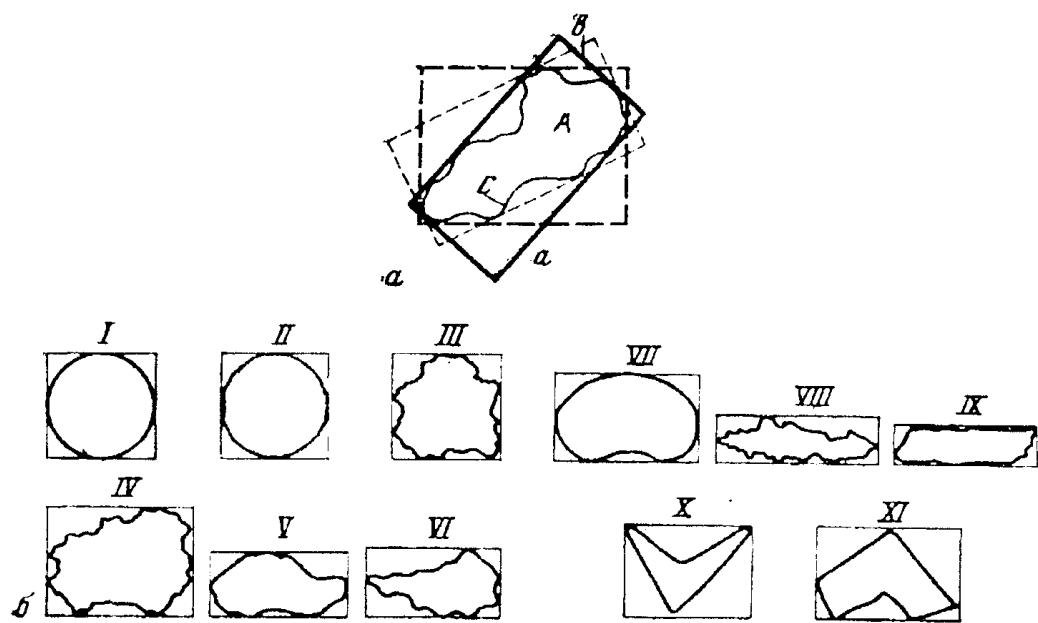


Рис. 1.2.1. Оценка формы частицы по Хаузеру. а) варианты построения прямоугольников А, В, С, описанных вокруг частицы; б) различные формы частицы. I – гладкая сфера; II – складчатая сфера; III – равновесная нерегулярная форма; IV-VI – удлиненная неправильная форма; VII – округленная форма; VIII – дендритная форма; IX – удлиненная трапецидальная форма; X – фрагментарная форма; XI – угловатая форма.

Взаимосвязь параметров и факторов для частиц, представленных на рис.1.2.1, дана в табл.1.2.2.

Если $x \approx 1$, то частица равноостная, для случая $5 \leq x \leq 10$ – частица называется удлиненной. Фактор объемности $y < 0,6$ свидетельствует о наличии глубоких выемок и зазубрин. Фактор $z=1$ – для гладких частиц и резко возрастает с углублением рельефа (для дендритов $z \approx 10$).

Другим показателем, характеризующим степень отклонения частицы от сферической формы, иногда является коэффициент изометричности (отношение трех ее размеров по трем взаимно перпендикулярным сторонам, т.е. a ; b ; c).

Геометрические параметры частиц определяют с помощью оптической, либо электронной (растровой или с помощью реплик) микроскопии. Световая микроскопия применяется для частиц с размерами выше 0,5 мкм, электронная – для частиц размерами 0,001-10 мкм.

Основной источник ошибок в этих методах измерений – агрегация частиц. Поэтому необходима тщательная подготовка пре-

Таблица 1.2.2.

Относительные размеры и значения фактора формы частиц

Форма частицы на рис.1.2.1.	Относительные размеры				Факторы формы		
	a	b	A	C	x	y	z
I	6	6	28,2	18,8	1	0,78	1
II	6	6	28,2	26,5	1	0,78	1,98
III	6	6	25,4	25,5	1	0,71	2,04
IV	8	6	36,2	29,4	1,34	0,76	1,89
V	7,6	3,4	18,7	20,5	2,23	0,72	1,77
VI	7,5	3,8	15,5	21,6	1,97	0,54	2,2
VII	8	5	29,4	22,9	1,6	0,74	1,4
VIII	9	2,5	11,8	33,5	3,6	0,52	7,5
IX	8	2	13,2	17,8	4,0	0,83	1,89
X	7	5	10,7	19,5	1,4	0,31	2,8
XI	8	5	20,2	21,7	1,6	0,5	1,84

парата. Другая особенность заключается в том, что частицы в препарате принимают положение наибольшей устойчивости, т.е. плоскость их наибольшего сечения располагается в фокальной плоскости, а потому высота частицы в направлении луча зрения обычно меньше ее ширины и длины.

Поверхностные свойства частицы

Определяются особенностями химического состава поверхностного слоя и ее сорбционными характеристиками, хотя на отдельных частицах такие свойства как химический состав поверхности, твердость, пластичность, смачиваемость, электропроводность, измерять сложно. Однако следует помнить, что эти свойства для частицы и массивного образца могут заметно различаться.

Аутогезионная способность

Сила аутогезии (прочность контактов между зернами на разрыв) может быть различной в зависимости от кристаллографической ориентации и силы прижима частиц друг к другу.

Количественно аутогезия выражается функцией:

$$F_1 = BN_i^\gamma \quad (1.2.11)$$

где B и γ — эмпирические коэффициенты; N_1 — сила прижима.

Если внешнего прижима нет, то:

$$F_0 = B^{p(p-1)} \quad (1.2.12)$$

Т.е. контакт осуществляется только за счет сил аутогезии.

Фрикционные свойства порошка

Определяются величиной трения между частицами при контакте. Сила трения определяется геометрическими параметрами частицы, ее поверхностными свойствами, силой предварительного прижима и нормальной нагрузкой:

$$\sigma_{\text{нл}} = \frac{\sigma_n}{n} \quad (1.2.13)$$

где σ — нормальная нагрузка на зерно; n — число контактов.

По закону Кулона фрикционные свойства труящихся частиц характеризуются углом трения ϕ_r и сцеплением C_1 в индивидуальных контактах.

1.3. СВОЙСТВА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Порошкообразный материал представляет собой совокупность огромного числа частиц. Поэтому при рассмотрении всех характеристик материала необходимо использовать вероятностные представления: можно говорить не об определенной форме и размере частиц, а только о вероятности реализации этих параметров. Распределение частиц по размерам и форме характеризует гранулометрию порошкового материала.

Распределение частиц по размерам

Характеристику крупности частиц описывают функцией распределения массы материала $D(x)$ или, связанный с ней, функцией $R(x)$. $D(x)$ — кумулятивная (суммарная) характеристика всех частиц, диаметр которых меньше x относительно общей массы порошкового материала. $R(x)$ — кумулятивная характеристика, отражающая процентное отношение массы всех частиц, диаметр которых больше x , к общей массе материала.

По определению $D(x) + R(x) = 100\%$. Они пересекаются в точке $D(x) = R(x) = 50\%$, которая называется медианой распределения. В силу особенностей прямого экспериментального определения, функции $D(x)$ и $R(x)$ являются дискретными (ступенчатыми).

Функции распределения частиц по размерам в большинстве случаев имеют один хорошо выраженный максимум асимметричной формы с крутым спадом в сторону мелких частиц и пологим — в сторону крупных.

Для описания гранулометрического состава порошкового материала применяют аппроксимационные уравнения. Известно несколько таких уравнений:

Розина-Раммлера:

$$\frac{100}{R} = \exp(bx^a) \text{ или } \ln\left(\ln \frac{100}{R}\right) = a \ln x + \ln b, \quad (1.3.1)$$

где R — суммарный остаток на сите с отверстиями x , мм; a, b — коэффициенты постоянные для конкретного материала.

Андреева С.Е.:

$$D = 100 \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^k \quad (1.3.2)$$

где D — суммарная доля материала, прошедшая через сите с ячейками x ; x_{\max} — минимальный размер сите (в сторону возрастания крунисти) на котором остаток равен нулю; k — показатель, характеризующий степень кривизны характеристики.

Олевского В.А.:

$$\frac{100}{R} = \exp(bx) \quad (1.3.3)$$

где R, b, x — аналогичны по смыслу ур.1.3.1.

Эти закономерности удовлетворительно описывают только мелко измельченные порошки и не подходят для крупнозернистых продуктов. Кроме того, эти уравнения разработаны для порошков полученных механическим измельчением и не описывают гранулометрию порошков, полученных по другим технологиям.

Для порошков с распределением размеров с двумя или более максимумами аналитическое описание довольно сложно. Для этих целей предложено выражение таких кривых в виде степенных многочленов, либо многочлена из нескольких уравнений типа ур.1.3.1 для каждого максимума.

Методы дисперсионного анализа делят на прямые и косвенные. Прямые методы заключаются в измерении частиц с применением некоторого масштаба (микроскопия или ячейки сите). Косвенные методы основаны на определении размеров по изменению какого либо свойства (скорости оседания в вязкой среде, адсорбционной способности), зависящего от размеров частиц.

Ситовой анализ

Ситовой анализ заключается в просеивании проб исследуемого материала через набор сит и определении процентного остатка на каждом из них. Размеры ячеек сит по стандарту России отличаются от последующего в $\sqrt{2}$ раз. В России принято характеризовать сите по размеру отверстий (ячеек) в свету — 1

(мм). В англоязычных странах используют характеристику сита по числу отверстий (меш) на дюйм (табл.1.3.1).

Сетки изготавливают из проволоки в соответствии с ГОСТ 3584-53; из-за сложного изготовления и применения, минимальный размер ячеек 60-40 мкм. Просеивание на наборе сит ведут до состояния, когда привес остатка на самом тонком сите не более 5% за удвоенное время просеивания.

Методика ситового анализа регламентирована ГОСТ 18318-73.

Содержание отдельных фракций с точностью до 0,1% вычисляется по формуле:

$$x = \frac{m_n}{m} \cdot 100\% \quad (1.3.4)$$

где m_n — масса данной фракции; m — масса всей пробы.

Седиментационный анализ

В основе метода лежит зависимость скорости осаждения (седиментации) однородных частиц в вязкой среде от их размеров.

Для ускорения измерения очень малых частиц (<2÷3 мкм) применяют центробежные поля.

Гранулометрический состав определяют измерением во времени на заданной высоте концентрации твердой фазы, либо плотности суспензии, либо веса осадка. Для измерения концентрации применяют отбор проб (пипеточный метод Аидриазена), измерения эффекта рассеяния и поглощения света, измерения поглощения радиоактивного излучения.

Плотность суспензии измеряют ареометром, поплавком или измерением гидростатического давления. Вес осадка фиксируется по изменению положения седиментационной чашки.

Важным фактором правильного проведения дисперсионного анализа является состав и способ приготовления суспензии (концентрация, наличие ПАВ, пузырьки воздуха и т.п.).

При необходимости измерения дисперсности в воздушно-сухом состоянии используют поток воздуха, направленный против силы тяжести (элюаторы).

Удельную поверхность порошкового материала определяют либо по воздухопроницаемости, либо по количеству вещества, необходимого для образования насыщенного мономолекулярного слоя (адсорбции).

Все перечисленные методы достаточно сложны в плане теории и методик проведения анализа и потому для их практического применения следует использовать специальные руководства [1, 2]. Лауз проанализировал достоинства и недостатки различ-

Таблица 1.3.1
Характеристика типовых сеток

l , мм	$n/\text{см}$	$n/\text{см}^2$	l , мк	l , дюйм	Меш на дюйм		
					стандарт США	стандарт Англии	
—	—	—	45	0,0018	325	350	
0,063	100	10000	63	0,0025	230	240	
0,090	70	4900	90	0,0036	170	170	
0,125	50	2500	125	0,0049	120	120	
—	—	—	180	0,0071	80	85	
0,25	24	576	250	0,0098	60	60	
—	—	—	355	0,0139	45	44	
0,5	12	144	500	0,0197	35	30	
1	6	36	1000	0,0394	18	16	
—	—	—	1400	0,0552	14	12	
2	3	9	2000	0,0787	10	8	

Примечание: l — размер ячейки сетки; n — число ячеек сетки.

ных методик определения гранулометрического состава порошковых материалов, что позволяет выбрать методику, отвечающую конкретным условиям (см.табл.1.3.2).

Аутогезионная способность

Аутогезия частиц [3] обусловлена силами различной природы — молекулярными, электрическими, магнитными, капиллярными силами, механического зацепления. Молекулярные силы аутогезии делятся на силы ван-дер-ваальсовского взаимодействия ($10 - 11 \div 10^{-7}$ Н) и силы когезионного происхождения ($10^{-8} - 10^{-4}$ Н). Электрические силы делятся на кулоновские (до 10^{-5} Н) и силы, обусловленные двойным электрическим слоем в зоне контакта (до 10^{-7} Н). Капиллярные силы аутогезии проявляются при наличии в зоне контакта жидкостного мостика (до $10^{-5} - 10^{-4}$ Н).

Вследствие неоднородности поверхности частиц и статистической природы возникновения контактов, их прочность F_1 имеет разброс величины на 5-6 порядков. Для порошкового тела под прочностью контактов принимают среднестатистическую величину \bar{F}_1 . Расчетным путем эти величины в настоящее время получить не удается и потому они определяются экспериментально.

Прочность слоя на разрыв

Эта величина равна произведению средней прочности контактов F_1 на число таких контактов, приходящихся на единицу

Таблица 1.3.2
Сравнение различных приборов для определения фракционного состава порошковых материалов в области 1-150 мкм

Наименование прибора	Область измеряемых размеров	Достоинства	Недостатки	Применение	Погрешность
Горизонтальные и наклонные сита	200-150 мкм	Простота, одновременное получение нескольких фракций.	При тонких ситах склонность к агломерации, длительное время просеивания.	Без ограничений	±2%
Цилиндрические воздушные сепараторы	10-50 мкм при $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$	Устойчивость, непрерывность	Длительное время анализа частиц <15 мкм, невозможность возврата материала	Минеральные, цементные, абразивные материалы	±2% для >8 мкм
Центробежный сепаратор «БАКО»	4-30 мкм при $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$	Непрерывность, легкость извлечения грубой фракции	Точность разделения <8мкм, недостаточна и зависит от агломерации	Без ограничений	±2% для >8 мкм
Седиментация в жидкости инженерным прибором Альдреазена	1-30(40) мкм при $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$	Простота обслуживания	Большая трудоемкость и длительность	Применимо только при наличии дисперсности	±2%
Седиментационные весы	1-30(40) мкм при $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$	Полная автоматизация	Для частиц <5 мкм неточно	-	-
Фотодиодические седиментографы	1(2)-30 мкм при $\rho = 2,7 \text{ г/см}^3$	Быстрая анализа	Применим для узкой границы дисперсности	-	-
Седиментация в волухе	2-150 мкм	Широкая область дисперсности, быстрая анализа, автоматизация	Высокая стоимость прибора	Для материалов с высокой твердостью, незначительная агломерация	±2-3%
Микроскоп	1-40 мкм	Простота	Длительность и трудоемкость	Без ограничений	3-6%

площади поперечного сечения тела V . Число контактов зависит от среднего размера частиц, распределения частиц по размерам, их формы, шероховатости и плотности упаковки частиц.

Внутреннее трение порошков

Трение, возникающее в точках контактов при взаимном перемещении частиц порошка, называют внутренним трением [3]. Сухие грубодисперсные порошки, в которых нет аутогезии, оказывают сопротивление сжатию и изменению формы только за счет сил

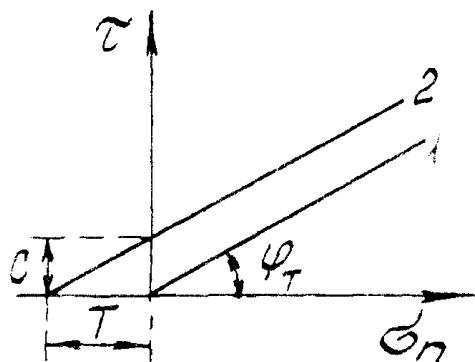


Рис.1.3.1. Графическое выражение закона Кулона для несвязанных (1) и связанных (2) материалов. T — прочность на разрыв, обусловленная силами аутогезии частиц в плоскости сдвига, $C = \tan \phi_r T$ — сопротивление порошка сдвигу при отсутствии внешней сжимающей нагрузки.

трения. Такие материалы называют несвязанными. Сдвиговая деформация таких тел описывается законом Кулона (рис.1.3.1):

$$\tau = \mu \sigma_n \quad (1.3.5)$$

где τ — сопротивление сдвигу; μ — коэффициент внутреннего трения, $\mu = \operatorname{tg} \phi_r$; σ_n — сжимающая нагрузка. Угол ϕ_r называют углом внутреннего трения порошка.

Многие высокодисперсные порошки и порошки с повышенной аутогезией не подчиняются закону Кулона (вместо прямых на графике зависимости $\tau = \sigma_n$ выпуклые кверху линии).

Классификация методов определения свойств порошка

Аутогезионную способность и технологические характеристики порошковых материалов определяют на основе механики сплошных сред. Методики таких исследований и применяемые приборы описаны в [3], где приводится и их классификация:

1. Методы определения прочности индивидуальных контактов.
- 1.1. Методы прямых измерений (отрыв частиц друг от друга и частиц от подложки с помощью упругих, электромагнитных и электродинамических силоизмерителей).
- 1.2. Инерционные методы (отрыв и сдвиг частиц по подложке) — центробежный, вибрационный, импульсный.
- 1.3. Гравитационный метод (сдвиг частиц по подложке) — наклонная плоскость.
- 1.4. Аэродинамический метод (сдвиг частиц по подложке) — сдувание частиц.
2. Методы прямого определения характеристик порошкообразного материала.
- 2.1. Измерение прочности на разрыв — разъемная платформа, разъемный цилиндр, липкая смазка, клеевой метод, экструзионный метод.
- 2.2. Измерение сопротивления сдвигу — плоскостной, линейный и кольцевой сдвиг, простой сдвиг.
- 2.3. Испытание на сжатие — одностороннее сжатие, трехосное сжатие.

- 2.4. Испытание на пенетрацию — вдавливание конического, шаро-вого и лопастного штампов, извлечение рифленой пластиинки.
3. Методы оценки косвенных свойств порошкообразных материалов.
 - 3.1. Определение углов естественного откоса и обрушения - насыпка из воронки, высыпание из ёмкости, переворачивание ёмкости, вращающийся барабан, образование кратера.
 - 3.2. Определение уплотняемости — утряска, виброупротнение, аэрирование.
 - 3.3. Определение текучести — скорость истечения из воронки, высота вертикального откоса, вращающийся барабан, уплотнение в пресс-форме и на плите, просеивание, комплексный метод Кафра.
4. Методы определения технологических характеристик порошкообразных материалов.
 - 4.1. Определение способности к псевдоожижению — аэрирование в цилиндре, аэрожелоб, вибротрубки, сдвиговый прибор с аэрированием.
 - 4.2. Определение распыляемости — сбрасывание павески, пневмовиброжижение, воздушная эрозия.
 - 4.3. Определение размера сводообразующего отверстия — расчет по результатам сдвиговых испытаний, прямые измерения, центробежные измерения.
 - 4.4. Определение комкуемости — моделирование окомкования, влагоноглощение.
 - 4.5. Определение слеживаемости — пенетрация, осевое раздавливание, рассеивание.
 - 4.6. Определение прессуемости — раздавливание брикетов, формуюемость, степень упрочнения контактов.
5. Методы определения прочностных характеристик порошковых тел.
 - 5.1. Измерение прочности на разрыв: для гранул — клеевой метод, диаметральное сжатие, иммерсионный метод; для пылевых слоев — метод липкой смазки, центробежное разрушение.
 - 5.2. Измерение сопротивления сдвигу — плоскостной срез (гранул), рифленая пластиинка.
 - 5.3. Испытание на сжатие — одноосное (гранул), пенетрация.
6. Методы определения технологических характеристик порошковых тел.
 - 6.1. Определение динамической прочности гранул — сбрасывание, испытание на копре.
 - 6.2. Определение истираемости гранул — вращающийся барабан, эрлифт, центробежная мельница.

- 6.3. Определение устойчивости против воздушной эрозии — аэродинамическая труба, истирание в барабане.
- 6.4. Определение условий обрушения пылевых слоев — встряхивание, центробежное разрушение, обратная продувка, воздушная эрозия.

Подробное описание методик можно найти в основной литературе по этому вопросу [1-4]. Само определение свойств порошковых материалов требует специального оборудования, навыков и хорошей теоретической подготовки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ходаков Г.С. *Основные методы дисперсионного анализа порошков*. М.: Изд.литературы по строительству. 1968, 199 с.
- [2] Коузов П.А. *Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов*. Л.: Химия. 1971, 280 с.
- [3] Андрианов Е.И. *Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов*. М.: Химия, 1982, 256 с.
- [4] Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В. и др. *Диагностика металлических порошков*. М.: Наука. 1983, 278 с.
- [5] Чернявский К.С. *Стереология в металловедении*. М.: Металлургия. 1977, 280 с.

Глава 2.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО И ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

Плазмохимический и газофазный способы получения порошков близки между собой ключевым процессом: сырьё (или большая его часть) переводится в газообразное состояние с помощью теплоносителя (струи плазмы или разогретого газа). При этом сырьевые компоненты претерпевают химические и физические превращения, приводящие к образованию частиц порошка заданного состава, размера и структуры поверхности. Для обоих способов получения аппаратурная схема подачи сырья; процессы превращения, приводящие к образованию частиц порошка; способы выделения порошка (гранул) из запылённого газового потока, выходящего из реактора; методы очистки отходящих газов во многом совпадают.

Плазмохимическая технология порошков относится пока к малотоннажным производствам и находится на начальной стадии развития. Технология газофазного способа получения гранулированных пресс-порошков (распылительная сушилка) достаточно хорошо отработана и с её помощью получают сотни и тысячи тонн продуктов в год.

2.1. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СТАДИИ ГРАНУЛЯЦИИ С ПОМОЩЬЮ РАСПЫЛІТЕЛЬНОЙ СУШКИ

Распылительная сушилка в основном применяется в том случае, если необходимо испарить растворитель и получить из высушиваемого материала порошкообразный или гранулированный сухой продукт. Благодаря развитой поверхности диспергированных на специальном приспособлении (диски, форсунки) капель, происходит интенсивный тепло- и массообмен с газообразным теплоносителем (нагретый воздух, газы продуктов горения, перегретый пар).

Сухой продукт в виде порошка падает на дно сушильной камеры. Невыпарившая часть высушенных частиц выделяется из отработанного газа или воздуха в вылеотделителях. Высушенные частицы имеют разнообразную форму и могут быть

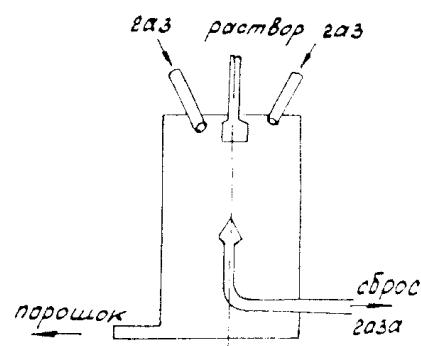


Рис.2.1.1. Принципиальная схема распылительной сушилки.

плотными (монолитными), пустотелыми или иметь губчатую структуру, в зависимости от молекулярной структуры высушиваемого материала и режима сушки.

Преимущества распылительной сушки:

- быстрота процесса и его высокая производительность;
- возможность регулирования характеристик порошка режимом в достаточно широких пределах (объемный вес, величину частиц, конечную влажность);
- возможность полной механизации;
- возможно сушка в широких температурных пределах (60-1200 °С).

Недостатки:

- большие удельные габариты сушилки;
- значительные капитальные затраты;
- повышенные затраты электроэнергии и тепла (3,5-3,6 кДж/кг).

2.1.1. Основные свойства теплоносителя

Наиболее распространенным сушильным агентом являются влажный газ (воздух + водяной пар). Состояние влажного газа определяется температурой, давлением, объемом, плотностью, влажностью, энталпийей.

Влажность бывает абсолютной (кг/м³) и относительной (%), т.е. отношение концентрации пара, содержащегося в 1 м³ воздуха к концентрации насыщенного пара при данной температуре (если это давление меньше барометрического):

$$\varphi = \frac{C_{n.p.}}{C_{max}} \cdot 100 = \frac{C_p}{C_{n.p.}} \cdot 100 = \frac{P_p}{P_{n.p.}} \cdot 100\%, \quad (2.1.1)$$

Расчет сушильных установок обычно ведут на 1 кг массы сухого газа. Тогда влагосодержание равно:

$$D = 1000 \frac{C_p}{C_{n.p.}} \quad (2.1.2)$$

где C_p , $C_{n.p.}$ — концентрация воды в паре и сухом газе, г/кг.

Температурой точки росы t_p называют температуру, до которой надо охладить влажный газ, чтобы он стал насыщенным ($\varphi = 100\%$ при $d = \text{const}$).

Из рис.2.1.2 вытекает материальный баланс сушилки по воде:

$$\frac{G_1 W_1}{100} + L \frac{d_1}{1000} = \frac{G_2 W_2}{100} + L \frac{d_2}{1000} \quad (2.1.3)$$

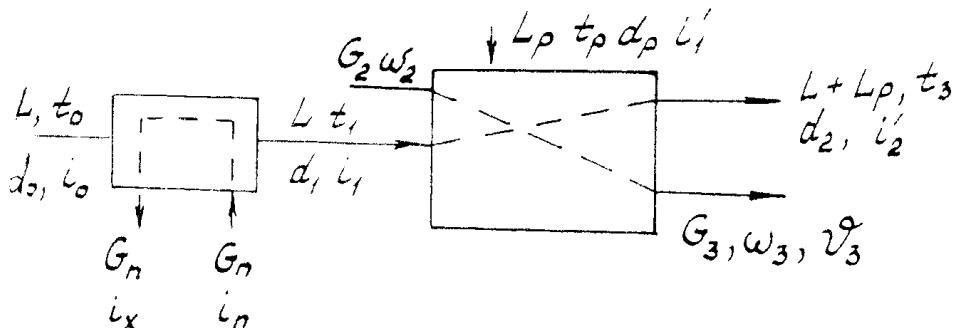


Рис.2.1.2. Схема процессов передачи тепла и влаги при распылительной сушки. L — часовое количество газа для сушки, кг/ч; L_p — часовое количество воздуха на распыление; t — температура; d — влагосодержание; i — энталпия; G — вес вещества, кг/ч; w — влажность раствора; J — температура раствора. Индексы: 0 — сухой воздух; 1 — воздух после подогревателя; 2 — влажная сырьевая смесь; 3 — продукты на выходе из сушилки.

или

$$L = \frac{1000W}{d_2 - d_1} \text{ (кг/ч)}$$

где W — количество испаренной в процессе сушки влаги:

$$W = G_3 - G_2$$

Расход сухого газа на 1 кг испаренной влаги:

$$\frac{L}{W} = 1 = \frac{1000}{d_2 - d_1} \text{ (кг/кг)} \quad (2.1.4)$$

Тепловой баланс сушилки:

$$Li_1 + L_p i_1' + \vartheta_2 W + G_2 C_m \vartheta_2 = (L + L_p) i_2 + G_3 C_m \vartheta_3 + Q_3 \quad (2.1.5)$$

где L_p — расход сжатого воздуха при пневматическом распылении, кг/ч; i_1 , i_2 — энталпия воздуха до и после сушки, кДж/кг; i_1' — энталпия сжатого воздуха после адиабатического расширения, кДж/кг; C_m — темплюемкость продукта при влажном W_3 , кДж/кг·град;

$$C_m = C_{\text{сух}} \frac{100 - W_3}{100} + \frac{W_3}{100}$$

ϑ_2 , ϑ_3 — температура раствора до и после сушки, °С; Q_3 — потери тепла в окружающую среду, кДж/кг.

Определение связей между статическими параметрами сушки целесообразно производить графоаналитическим способом при

номониц (*i-d*) диаграммы. В настоящее время общепринятой диаграммой влажного воздуха является диаграмма, разработанная профессором А.К.Рамзитым (рис.2.1.3), которая построена для давления 745 мм рт.ст (99308 Па). По оси ординат — температура, а по оси абсцисс — влагосодержание. Угол между координатами = 135°, линии постоянной влажности расходятся под углом 45°, а вертикальные линии отражают постоянное влагосодержание. Изогермы близки к прямым линиям, угол наклона которых растет с увеличением температуры изобары.

Линии близкие по наклону к изобаральным отвечают температуре адиабатического испарения воды ($t_a = \text{const}$).

На диаграмме легко определить все шесть параметров (i , d , t , φ , P_a , t_a) зная два из них (см.рис.2.1.4).

Перед нагревателем параметры воздуха t_0 и d_0 (точка А). При нагреве воздуха в нагревателе увеличивается его температура и влажность, а влагосодержание остается неизменным (линия АВ). В точке В температура t_1 , влагосодержание $d_1 = d_0$. Теоретически процесс сушки происходит при постоянной энталпии, т.е. по линии ВС. В точке С параметры отработанного воздуха: t_2 , d_2 , $i_2 = i_1$.

Расход воздуха, относенный к 1 кг испаренной влаги:

$$I = \frac{1000}{d_2 - d_1} \cdot \frac{1000}{DC M_d} (\text{кг/кг}) \quad (2.1.6)$$

где M_d — масштаб влагосодержания, г/мм.

Расход тепла на 1 кг испаренной влаги при теоретическом процессе:

$$q = I(t_2 - t_1) + 1000 \frac{M_i}{M_d} \cdot \frac{\Delta B}{DC} \quad (2.1.7)$$

где M_i — масштаб энталпии, ккал/мм; АВ, DC — длины отрезков.

В действительности процесс пойдет по линиям либо ВС' либо ВС''. При этом мы можем определить реальную температуру или влажность воздуха сбрасываемого после сушилки. Тогда на линии $i = \text{const}$ для заданных условий (точка В) берем произвольную точку с и на перпендикуляре к оси абсцисс строим отрезки сЕ₁ (или сЕ₂) равные:

$$cE_1 = \frac{M_d}{M_i} \cdot \frac{\Delta}{1000} \text{cf (мм)} \quad (2.1.8)$$

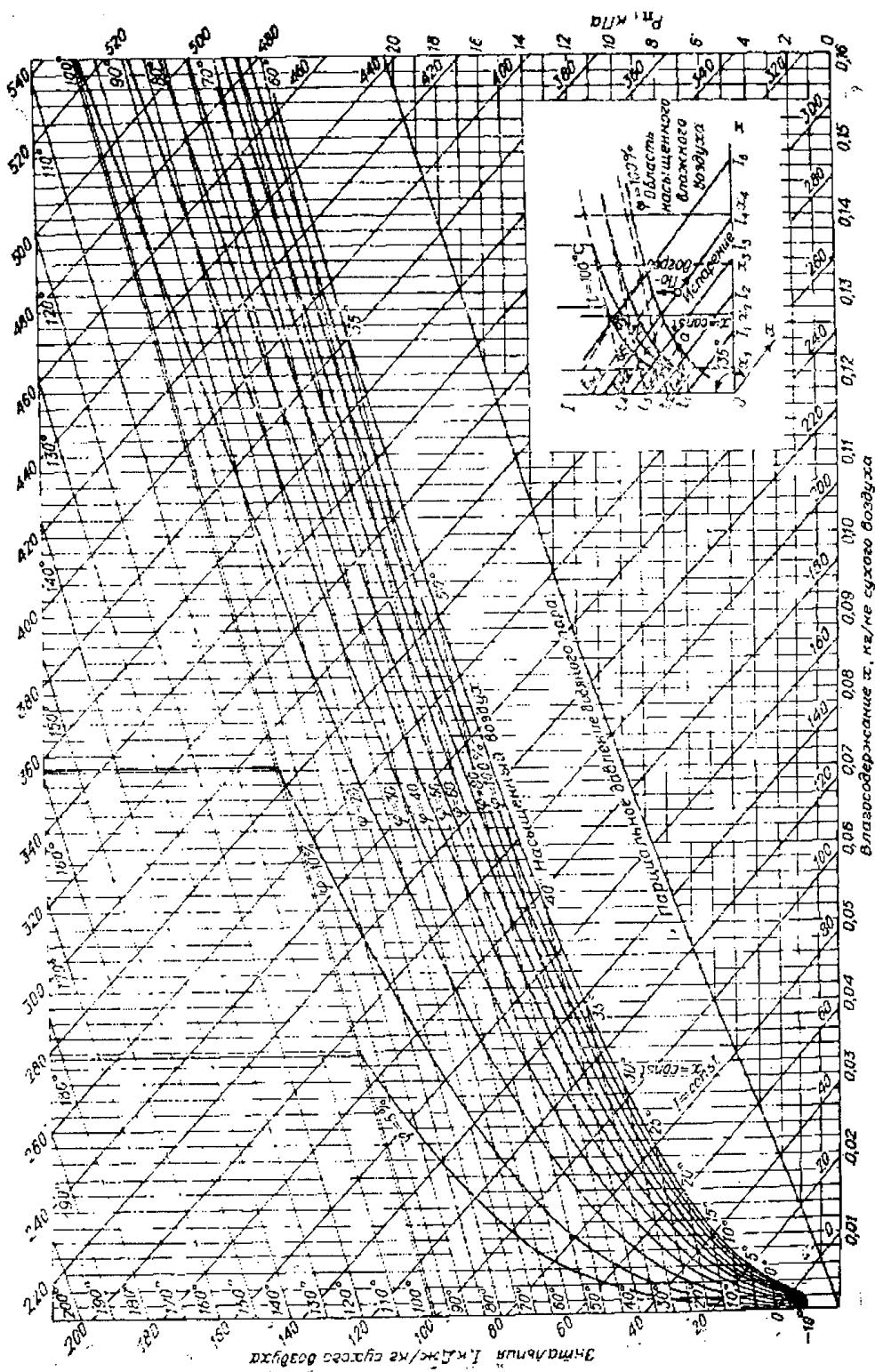


Рис.2.1.3. (i-d)-диаграмма для сушки, φ — относительная влажность воздуха, P_n — давление насыщенного пара.

где $\Delta = \vartheta_1 - q_m - q_5$; ϑ_1 — температура раствора до сушки; q_m — тепло, унесенное продуктом на 1 кг испаренной влаги

$$q_m = \frac{G_2 C_m (\vartheta_2 - \vartheta_1)}{W} \text{ (ккал/кг)} \quad (2.1.9)$$

q_5 — потери в окружающую среду на 1 кг испаренной влаги.

Из точки В через E_1 (E_2) проводим линию до пересечения с линией, характеризующий один из параметров сбрасываемого из сушилки воздуха (t или d 43 0). Расход воздуха на 1 кг испаренной влаги будет равен:

$$I = \frac{1000}{d_2 - d_1} \text{ (кг/кг)} \quad (2.1.10)$$

Расход тепла на нагрев воздуха в подогревателе q_k на 1 кг испаренной влаги:

$$q_k = (i_1 - i_0)I = m \frac{AB}{D'C'} = m \frac{AB}{D''C''} \text{ (ккал/кг)} \quad (2.1.11)$$

где $m = M_r / M_d$.

Полный расход тепла ($q_k + q_A$):

$$(q_k + q_A) = m \frac{AB}{D''C''} + q_5 + q_m - \vartheta_1 = m \frac{AF}{D''C''} \quad (2.1.12)$$

где q_A — тепло, сообщенное сушилке, ккал/кг.

В результате распыления получают "гранулят" — агрегаты частиц диаметром 0,1-5 мм, которые используются как исходный материал при прессовании изделий разнообразной формы, либо для проведения химических процессов (удобрения и т.д.).

Процессы, протекающие в капле сырья до полного испарения влаги в случае распылительной сушилки и в плазмохимическом реакторе аналогичны.

Для теории и практики распылительной сушки необходимо оценить полидисперсные системы, которые могут описываться только статистически. Функция распределения массы

$$F(\delta) = \frac{1}{M} \cdot \frac{\Delta m}{\Delta \delta} \quad (2.1.13)$$

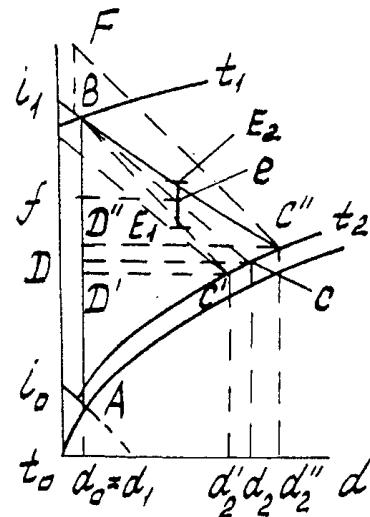


Рис.2.1.4. Схема теоретического и действительного процесса сушки на i - d диаграмме.

где M_n — общая масса всех частиц; Δm — их масса в интервале размеров от δ до $(\delta + \Delta\delta)$.

Параметры максимума, наклоны ветвей, значения δ_{min} и δ_{max} зависят от конструктивных особенностей диспергирующих устройств, физических свойств тел и среды, режима.

Кривые распределения размера капель описываются эмпирическими уравнениями Нукиямы-Танасавы, Гриффитса, Треша, Розина и Раммлера, которые позволяют сопоставить средний размер капель с количеством капель заданной фракции (см. гл. 1).

2.1.2. Процессы при теплообмене жидкой капли с теплоносителем

Жидкая капля (например, раствор соли в воде) в струе высокотемпературного теплоносителя претерпевает как минимум три стадии превращения (при газофазном способе) или пять (в плазмохимическом реакторе):

1. Нагрев до температуры равновесного испарения (на этой стадии испаряется часть растворителя);
2. Испарение растворителя при температуре равновесного испарения при данной влажности теплоносителя;
3. Нагрев и разложение растворенного вещества (при переходе через критическую температуру);
4. Переход конденсированной фазы в пар (для плазмохимического реактора);
5. Конденсация кристаллических частичек из пара (для плазмохимического реактора).

Механизм сушки частиц раствора при стационарном режиме связан с омыванием частиц раствора потоком газа повышенной температуры. При этом происходит испарение влаги с поверхности частицы.

Сначала интенсивность испарения будет увеличиваться по мере повышения температуры поверхности частицы до температуры мокрого термометра. В этот момент интенсивность испарения максимальна. Этот период составляет незначительную долю от общего времени сушки.

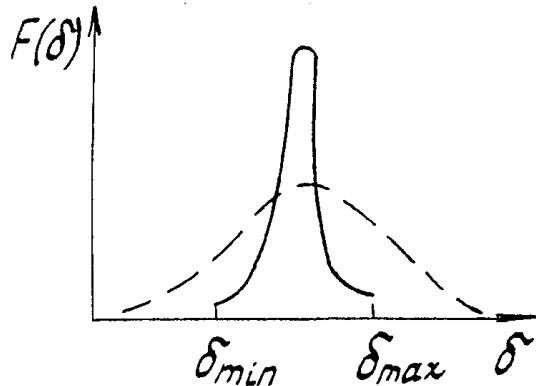


Рис.2.1.5. Кривые распределения размера капель.

Далее наступает период постоянной скорости сушки, при котором парциальное давление паров жидкости близко к давлению насыщенного пара и интенсивность испарения не зависит от влажности частицы. На интенсивность испарения в этот момент влияют внешние условия тепло- и массообмена. Перемещение влаги в частице не лимитирует интенсивности испарения. Температура частицы будет близка к температуре адиабатного испарения чистой жидкости (или ниже ее в соответствии с законом Рауля).

Для гидрофобных материалов давление паров жидкости будет равно давлению насыщенных паров при температуре мокрого термометра. Для лиофильных коллоидов и истинных растворов это давление меньше и будет понижаться с уменьшением влажности. Т.е. для истинных растворов и лиофильных коллоидов сохраняется квазипостоянный период скорости сушки. Так продолжается до достижения максимальной гигроскопической влажности (влажности тела в среде с относительной влажностью 100% при данной температуре). Величина гигроскопической влажности определяется молекулярной структурой тела и его температурой. Средняя влажность частицы в этих условиях называется критической влажностью.

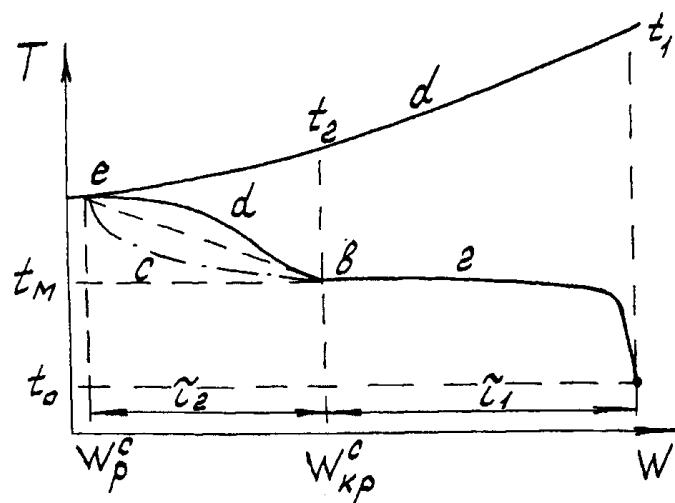


Рис.2.1.6. Изменение температуры газа и частицы в процессе сушки: 1 — температура газа; 2 — температура частицы; t_1 — начальная температура газа; t_m — температура мокрого термометра; t_2 — температура газа в момент окончания первого периода сушки; все — кривая изменения температуры для гидрофобных суспензий и истинных растворов; bde — то же для лиофильных коллоидов; W_{kp}^c — критическая влажность; W_p^c — равновесная влажность в %.

После постоянной скорости следует период нарастающей скорости сушки. При этом давление паров жидкости над поверхностью испарения непрерывно уменьшается и зависит от влажности и температуры частицы. Температура частицы растет до температуры среды и тогда сушка прекращается. Этот период контролируется перемещением влаги внутри частицы. Сопротивление движению влаги особенно велико у лиофильных растворов. Сушка заканчивается когда парциальное давление жидкости на поверхности сравняется с давлением в среде (это равновесная или гигроскопическая влажность).

Таким образом, процесс сушки при распылении очень сложен: меняется температура, влажность, агрегатное состояние частиц и их размер.

Средняя разность температур (движущая сила процесса) между газом и поверхностью частицы (для сушки до высокой конечной влажности):

$$\Delta t_{cp} = \frac{t_1 - t_2}{\ln \frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_m}} \quad (2.1.14)$$

Для расчета камеры используют следующие эмпирические значения:

- Уравнение движения конденсированной фазы в потоке теплоносителя:

$$\frac{md^2}{6} \rho_x w_x \frac{dw_x}{dx} = C_D \pi d^2 \rho_r (w_r - w_k) |w_r - w_k| \quad (2.1.15)$$

где m — масса капли; d — ее диаметр; ρ_k — плотность капли; w_k — ее скорость; C_D — коэффициент аэродинамического торможения; x — координата по оси струи; w_r , ρ_r — скорость и плотность газообразного теплоносителя.

- Уравнение изменения температуры капель и парогазовой фазы на 1-ой и 2-ой стадиях процесса:

$$\frac{\pi d^2}{6} \rho_k w_k C_{pk} \frac{dT_k}{dx} = \pi d_k^2 (q_k - Lf_k) \quad (2.1.16)$$

где C_{pk} — теплоемкость капель; $q_k = \lambda(T_r - T_k)$; Nu — критерий Нуссельта, $Nu = \alpha d_k / \lambda_k$; α — коэффициент теплонередачи; λ_k — теплопроводность капли; λ_r — теплопроводность парогазовой смеси; L — теплота испарения или теплота реакции; T_r , T_k — температуры газа и капель, соответственно.

Для первой стадии поток водяного пара из капли определяется выражением:

$$j_k = \frac{Nu_D D}{d} \rho v \ln \frac{1 - rv^\infty}{1 - rv_0} \quad (2.1.17)$$

где Nu_D — диффузионный критерий Нуссельта; D — коэффициент диффузии; ρv — плотность пара; rv — доля водяных паров в парогазовой смеси; $\infty, 0$ — область вдали и вблизи капли.

Для второй стадии поток пара:

$$j_k = \frac{q_k}{L} \quad (2.1.18)$$

Для третьей стадии поток пара определяется кинетикой разложения растворенного вещества:

$$j_k = \frac{w_k}{\pi d^2} \left(\frac{dm_k}{dx} \cdot \frac{nM_{A.B.}}{M_{u.b.}} - \frac{dm_{np}}{dx} \cdot \frac{M_{A.B.}}{M_{np}} \right) \quad (2.1.19)$$

где $w_k(dm_k/dx) = -km_k$ — уравнение кинетики разложения исходного вещества при потере растворителя, например:



n — стехиометрический коэффициент в уравнении для молекулы растворителя; $M_{A.B.}$ — молекулярная масса летучего растворителя или газообразного продукта; M_{np} — то же для конечного продукта; $M_{u.b.}$ — то же для исходной соли.

Изменение температуры для конденсированной фазы для третьей стадии:

$$\frac{\pi d^3}{6} \rho_k w_k C_{pk} \frac{dT_k}{dx} = \pi d^2 q_k + L w_k \frac{dm_{u.b.}}{dx}. \quad (2.1.20)$$

Уравнение баланса массы для конденсированной фазы на первой и второй стадиях:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\pi d^2}{6} \rho_k w_k N \right) = -\pi d^2 j_k N \quad (2.1.21)$$

Для газовой фазы дифференциальное уравнение баланса массы на 1-ой и 2-ой стадиях:

$$\frac{d}{dx} \rho_r w_r = \pi d^2 j_k N \quad (2.1.22)$$

где N — концентрация капель.

На 3-ей стадии для конденсированной фазы:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{\pi d^3}{6} \rho_x N w_k \right) = - \left(\pi d^2 j_c + w_k \frac{dm_{np}}{dx} \cdot \frac{\sum M_{A,B.}}{M_{np}} \right) \quad (2.1.23)$$

Для парогазовой фазы:

$$\frac{d}{dx} (\rho_x w_k) = -\pi d^2 S j_c + w_k \frac{dm_{np}}{dx} \cdot \frac{\sum M_{A,B.}}{M_{np}} \quad (2.1.24)$$

где S – площадь поверхности капли.

Уравнение сохранения энталпии:

$$\rho_r w_r C_{pr} \frac{dT_r}{dx} = -\pi d^2 N \left(q_w + j_k \int_{T_0}^T C_{pv} dT \right) - \frac{U q_w}{D_w} \quad (2.1.25)$$

где q_w – плотность теплового потока через стенку реактора при наличии конденсированной фазы; D_m – диаметр реактора; T_w – температура стенки реактора.

$$q_w = \frac{Nu_w}{D_m} \lambda_r (T_r - T_w)$$

$$\frac{q_w}{q_w} = (0.85 - 0.08) \frac{G_s}{G_r}$$

G_s , G_r – массовый расход раствора и теплоносителя, соответственно.

$$Nu_w = 0.022 Re^{0.8} Pr_w^{0.4}; \quad Re = \frac{W_r \rho_r}{\mu_r}; \quad Pr = \frac{\nu}{a}$$

(для газов $Pr \approx 0.1$, для жидкостей $Pr = 10-100$), ν – кинематическая вязкость парогазовой смеси; a – коэффициент температуропроводности.

По мере испарения растворителя и начала кристаллизации развивается процесс изменения размеров капли и агрегата, приводящий к образованию механических напряжений и трещин в результате действия сил поверхностного натяжения (см. рис. 2.1.7.):

$$\Delta P = 2\gamma \cos \frac{\theta}{\rho}; \quad \Delta P_1 < \Delta P_2; \quad \sigma_1 < \sigma_2 \quad (2.1.26)$$

В зависимости от прочности связей кристалликов в агрегате и пластичности (вязкости) пересыщенного раствора, в капиллярах агрегата идет либо растрескивание гранулы, либо ее сжатие с

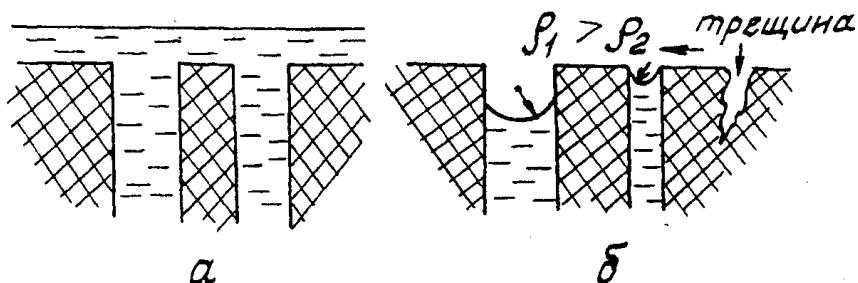


Рис.2.1.7. Схема образования трещин по мере высыхания агломерата частиц (а – начальный этап, б – часть жидкости уже испарилась)

взрывным выделением последних порций жидкости из середины гранулы.

После удаления последних порций жидкости идет прогрев гранулы в потоке высокотемпературного теплоносителя (плазмы). При этом градиент температуры достигает 10-20 град/мкм, что также способствует возникновению напряжений.

Состояние внешней поверхности гранул зависит от физико-химических свойств растворов (истинные, коллоидные лиофильные или гидрофобные).

При сушке гидрофильных коллоидных растворов обычно внешняя поверхность гранул ровная и гладкая. Для истинных растворов или гидрофобных суспензий поверхность бывает неровной, а сами гранулы – губчатыми.

Закономерности изменения размера частиц определяются режимными параметрами сушки, а также молекулярной природой раствора.

Жидкая капля по мере испарения растворителя постепенно уменьшается в диаметре до образования насыщенного раствора, либо до соприкосновения диспергированных частиц. После образования твердой структуры гранул их размер в случае истинных растворов и гидрофобных суспензий остается неизменным. Лиофильные коллоидные растворы частично уменьшаются на втором периоде сушки (при высоких скоростях раствора для таких растворов возможно образование вздутых пузырей).

Плотность гранул возрастает с увеличением исходного диаметра капель; с увеличением начальной температуры сушильного агента плотность уменьшается. При противотоке, как правило, плотность гранул возрастает, по сравнению с прямотоком.

Значительное влияние на объемный вес гранул оказывает начальная концентрация раствора (с повышением концентрации объемный вес увеличивается).

Рассмотрим изменение диаметра и температуры капель в процессе сушки на конкретных примерах:

- истинные растворы неорганических веществ (например NaCl в воде) — рис.2.1.8. В этом случае температура частицы в первый момент несколько выше температуры мокрого термометра и по мере подсыхания до образования твердой структуры частицы (участок АБВ) остается неизменной. Затем на участке ВГ температура частицы резко увеличивается и $\Delta T = T_u - T_r$ (T_r — температура газа) стремится к нулю. Это соответствует падающей скорости сушки, когда давление паров воды над поверхностью испарения является функцией влажности раствора.
- лиофильные растворы (рис.2.1.9). В начале происходит незначительное повышение температуры поверхности испарения: При этом скорость сушки квазипостоянна. По мере слипания частичек в грануле, температура ее резко увеличивается (БВ).
- гидрофобные суспензии (рис.2.1.10). Температура поверхности в первом периоде не изменяется. Процесс сушки протекает подобно испарению из чистых капель жидкости. Затем на участке БВ температура частицы нарастает.
- вещества со значительной теплотой кристаллизации (рис.2.1.11). В первый период температура частицы постоянна (участок АБ). Когда начинается кристаллизация, выделяется большое количество тепла (БВ) и температура резко увеличивается.

2.1.3. Технология распылительной сушки.

Одним из методов, позволяющих получать порошки для строительной, фарфоро-фаянсовой, конструкционной и других видов функциональной керамики является распылительная сушка. Она может быть применена для обезвоживания суспензий, гранулирования шихт исходных компонентов с удовлетворением технических требований на порошки различного функционального назначения.

В принципе, при соответствующей температуре газовой среды, возможно совмещение в одной установке операций дегидратации, помола и предварительного обжига, что позволяет значительно сократить и упростить технологический процесс, избежать ряда нерегулируемых факторов, определяющих свойства порошков. При разработке технологии такого процесса должны решаться три задачи:

1. выбор типа сушильно-гранулированной установки и средств распыления суспензий, обеспечивающих необходимую производительность при заданном зерновом составе продукта и ста-

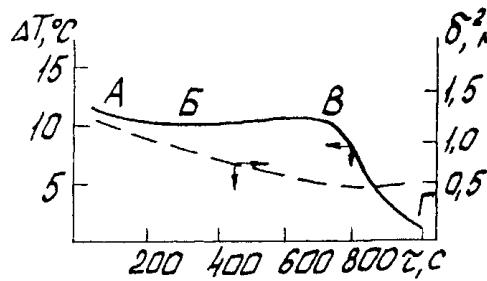


Рис.2.1.8. Закономерности сушки капель истинных растворов.

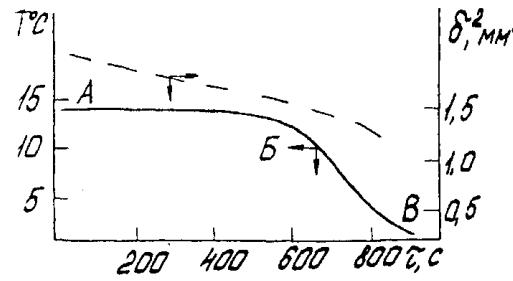


Рис.2.1.9. Закономерности сушки капель лиофильного раствора.

бильность технологического процесса, не допускающих налия не высохшей суспензии на внутренних поверхностях сушильной камеры;

2. определение состава суспензий с добавками органических веществ, обеспечивающих реологические свойства суспензий и характеристики высушенных веществ;
3. подбор технологических режимов процессов приготовления и распылительной сушки суспензий, определяющих свойства и технологичность гранулированных порошков.

Одним из определяющих этапов технологического процесса является рациональное приготовление состава суспензии для распыления. Под составом суспензии понимается процентное соотношение дисперсной фазы (порошка), дисперсной среды (воды) и органических веществ различного функционального назначения. Варьируя состав суспензии, можно в широких пределах регулировать их свойства, характеристики высушенных материалов, а также технологические режимы их получения. Добавки,

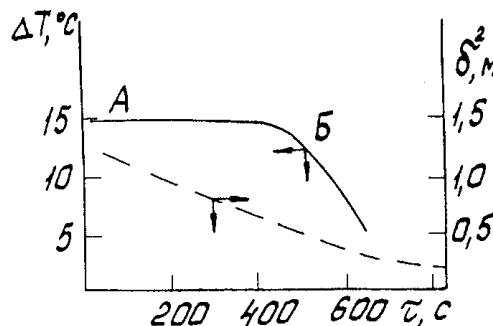


Рис.2.1.10. Закономерности сушки капель гидрофобных суспензий.

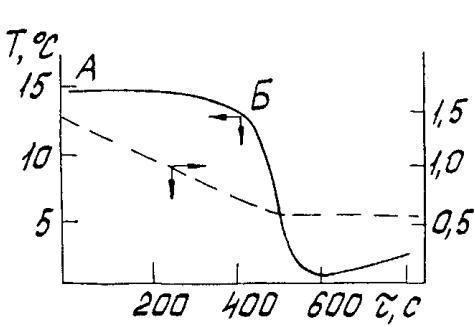


Рис.2.1.11. Закономерности сушки капель при значительном внутреннем тепловыделении.

вводимые в состав суспензии для изготовления пресспорошков для функциональной керамики, должны удовлетворять следующим требованиям:

- выполнять свое функциональное назначение - разжижение, стабилизацию, пеногашение, связующее, пластифицирующее, смазывающее действие;
- не иметь в своем составе неорганических примесей или ионов металлов не выгорающих в процессе обжига изделий;
- диспергироваться в водных суспензиях либо в виде раствора, либо в виде водной эмульсии;
- не претерпевать структурных превращений при нагреве, изменяющих функциональное действие или способных усилить процесс коркообразования на границах во время сушки;
- легко разлагаться и улетучиваться до начала процесса спекания материала в интервале температур 573-873 К;
- не иметь зольного остатка при сгорании;
- не взаимодействовать химически с дисперсными материалами продукта;
- не быть гигроскопичными;
- не иметь абразивных свойств;
- иметь низкую адгезию к поверхностям элементов прессформ при больших удельных давлениях прессования изделий;
- проявлять наибольший эффект при минимальном содержании;
- иметь низкую стоимость и доступность.

Это наиболее полный перечень требований к суспензиям. В зависимости от функционального назначения порошков достаточно выполнение только некоторых из них.

Органические вещества с более или менее четко выраженным функциональным разделением дополняют в суспензии друг друга и в комплексе позволяют получать желаемый результат. Общее количество добавок должно составлять не более 2,5% от массы дисперсной фазы. В противном случае можно ухудшить технический уровень изделий. При подборе компонентов следует выделить разнообразное действие сульфитного щелока. Наряду с разжижающим эффектом, он проявляет связующие и пластифицирующие свойства. Предпочтительней сульфитный щелок, очищенный от солей кальция. В противном случае нежелательные примеси могут ухудшить технические характеристики готовых изделий.

В таблице 2.1.1 приведен ряд веществ различного функционального назначения, которые могут использоваться в качестве добавок в суспензию при распылительной сушке.

Таблица 2.1.1.
Органические вещества для пресс-порошков используемые в технологии функциональных порошков

Наименование	Функциональное назначение
Поливиниловый спирт (ПВС)	Связка
Глицерин	Пластификатор
Карбоксиметилцеллюлоза	Связка, пластификатор
Сульфитный щелок	Связка, разжижитель
Триэтиленгликоль	Пластификатор, стабилизатор
Карбамид	Разжижитель
Лимонная кислота	Разжижитель, стабилизатор
Галловая кислота	Разжижитель
Стеарат цинка	Смазка
Препарат ОП-10	Эмульгатор, смачиватель
Триэтаноламин	Диспергатор
Олеиновая кислота	Смазка, диспергатор
Октиловый спирт	Пеногаситель
Сивушное масло	Пеногаситель
Дубители N2 и N5	Разжижители
Фталиевая кислота	Диспергатор, разжижитель
Желатин	Связка
Полиэтиленгликоль	Пластификатор
Тринатрийfosфат	Разжижитель

Расчет супсепзии проводится следующим образом. После химического анализа усредненных компонентов на основное вещество, рассчитывается шихта. Необходимое количество каждого компонента (окисла) m в шихте определяется по формуле:

$$m = \frac{ab}{c} \quad (2.1.27)$$

где a — масса партии шихты; b — процент (масс.) данного компонента в химическом составе материала; c — содержание основного вещества.

Взвешенные в необходимой пропорции компоненты смешиваются в планетарно-шнековых смесителях (или другом оборудовании). Расчет состава супсепзии производится по формуле:

$$V_{H_2O} = \frac{(m_{no_p} + m_{go\sigma})W}{100 - W} - 0.9m_{PVC} \quad (2.1.28)$$

где $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — количество воды в суспензии, л; W — относительная влажность, %; m_{nop} — масса порошка, кг; $m_{\text{ПВС}}$ — количество 10% раствора ПВС; $0,9m_{\text{ПВС}}$ — количество воды, которое добавляется в суспензию в составе раствора ПВС.

Расчет относительной влажности суспензии проводим по формуле:

$$W = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{nop}} + V_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.1.29)$$

По приведенным формулам производятся расчеты суспензии шихты и синтезированного порошка. В условиях распылительной сушки полезно использовать соотношение

$$P = Q\gamma_0 \left(1 - \frac{W}{100} \right) \quad (2.1.30)$$

по которому, зная расход суспензии Q (л/ч) и ее плотность γ_0 (кг/м³), можно в любой момент определить производительность по сухому продукту P (кг/ч).

Количество вводимых добавок различных органических веществ берется в процентах от массы порошка и вводится в суспензию сверх 100% (вода + порошок). Следует придерживаться следующей последовательности введения компонентов в суспензию: 1 — вода в количестве 2/3 от расчетного количества; 2 — ПАВ; 3 — раствор ПВС; 4 — добавки пластификаторов и смазки; 5 — порошок; 6 — остаток воды.

При распылительной сушке весь технологический процесс получения материалов от исходных компонентов до прессования изделий может осуществляться двумя этапами. На обоих этапах применяется одинаковое оборудование. В первом этапе это оборудование служит для приготовления шихты с целью последующего предварительного синтеза, во втором — для получения пресс-порошков. Существенная разница будет лишь в технологических режимах выполнения операций.

Если синтезированный порошок получен другим методом (например, совместным осаждением), то используется только второй этап процесса. Рассмотрим типовой (рис.2.1.12) технологический процесс получения порошка распылительной сушкой.

На базе такого процесса созданы производства ряда технологических порошков различного функционального назначения. После химического анализа на содержание основного вещества и расчета шихты исходные материалы взвешиваются на весах, предварительно смешиваются в смесителе и вместе с расчетным количе-

ством воды и органических добавок загружаются в аттритор для приготовления суспензии. В случае необходимости шихта после смещивания подвергается химическому анализу. Приготовленная суспензия перегружается в механическую мешалку, где в дальнейшем интенсивно перемешивается во избежание расслоения и образования коагуляционных структур. Одновременно мешалка служит расходной емкостью для распылительной сушилки. Далее производится сушка и гранулирование шихты в распылительной сушилке. Гранулированная шихта подвергается предварительному обжигу во вращающейся печи. Затем производится одновременно помол обожженных гранул и приготовление суспензии во втором аттриторе. Пресс-порошки готовятся во второй сушильно-грануляционной установке. Полученный пресс-порошок рассеивается по фракциям на специальном вибросите после чего направляется на операцию прессовая изделий.

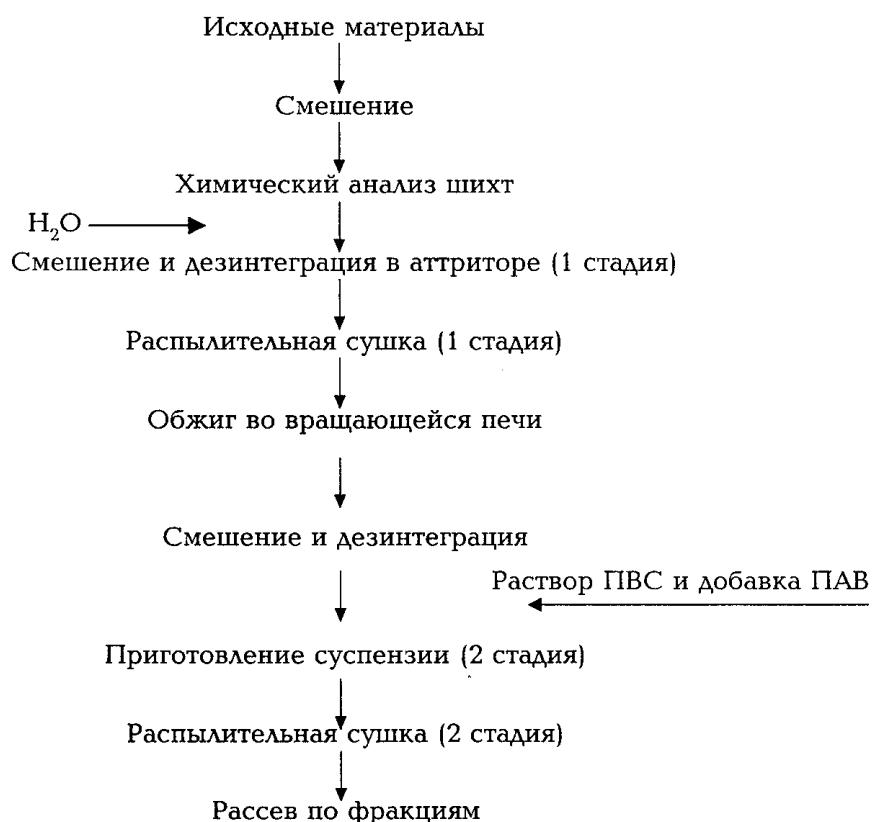


Рис.2.1.12. Принципиальная технологическая схема получения порошков распылительной сушкой.

2.1.4. Оборудование для распылительной сушки.

В распылительной сушке основным технологическим процессом является взаимодействие капель раствора (или суспензии) с высокотемпературным теплоносителем. Распылительные сушилки делят по двум основным признакам: направлению движения газа и продукта в сушильной камере; по способу распыления жидкой фазы.

По первому признаку сушилки делятся на работающие при параллельном, противоточном и смешанном потоках газа и высушиваемого продукта.

Наибольшее распространение получили сушилки с подачей раствора сверху вниз при параллельном потоке (а). Преимущества: возможность применять для сушилки высокую температуру газа без перегрева высушиваемого раствора (температура сухих частиц определяется температурой газа на выходе); меньше налипания частиц на стенки камеры; размеры частиц шаровидной формы однородны. Возможен горизонтальный распыл жидкости в параллельном потоке (б). При параллельном токе снизу (в) необходимо, чтобы скорость потока газов была выше скорости витания наиболее крупных частиц. При этом способе сушка протекает более равномерно (крупные частицы пребывают доль-

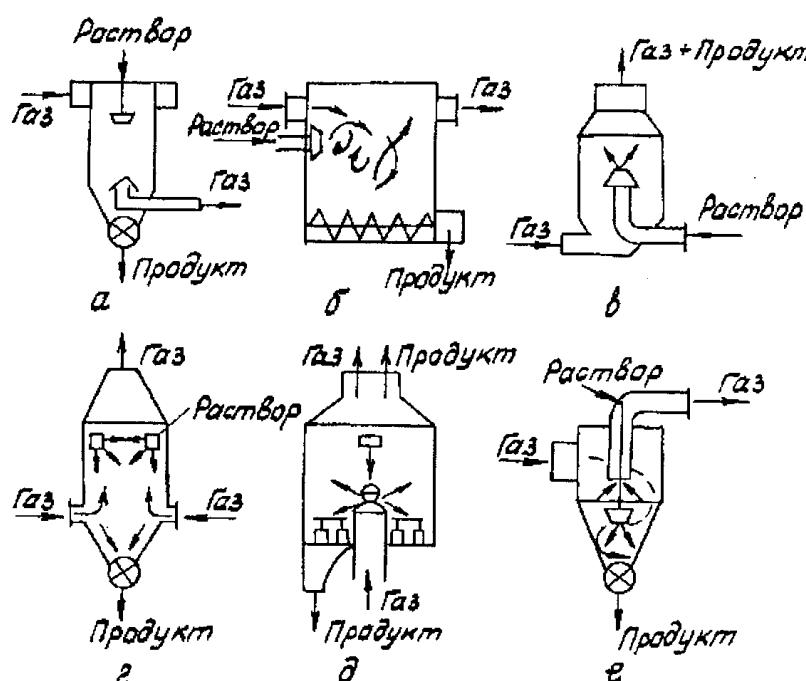


Рис.2.1.13. Схема работы сушильных камер: а, б, в — параллельный ток; г — противоток; д, е — смешанный ток.

ше мелких). Недостаток: нужно строго контролировать однородность распыла.

Противоток (г) удобен благодаря удалению продукта снизу камеры, но эффективность сушки из-за низкой температуры теплоносителя мала. Велика вероятность залипания стенок камеры. Противоток применяют при совмещении сушки и обжига, или при необходимости получить большой объемный вес порошка. Несколько лучше работают сушилки по схеме (д) (крупные частицы выгружают снизу, а мелкие сверху), но эффективность их тоже низка.

Смешанная схема (е) более эффективна, но из-за столкновения сырых частиц с мелкими в восходящем потоке происходит их слипание и продукт неоднороден по размерам.

При распылительной сушке нужно обеспечить однородность распределения газов по сечению (нужно создать максимально турбулентный режим).

По способу распыления подразделяют на форсуночное распыление и распыление с помощью вращающегося диска. Обычно предпочитают параллельный ток компонентов в сушильной камере. Форсуночное распыление применяют для сушки растворов и сильно разбавленных суспензий. Сушки с вращающимся диском универсальны. В соответствии с ГОСТ 18906-80 сушилки изготавливаются производительностью по испаренной влаге $2 \div 50000 \text{ кг/ч}$.

Для выбора типоразмера сушилки из материального и теплового баланса определяют производительность сушилки по испаренной влаге, рабочий объем сушильной камеры — $V, \text{ м}^3$:

$$V = \frac{W}{A} \quad (2.1.31)$$

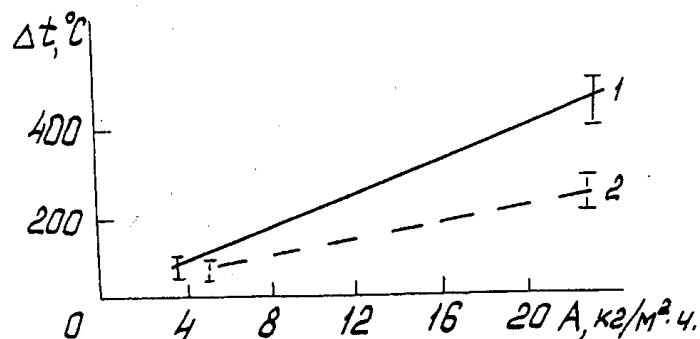


Рис.2.1.14. График к расчету рабочего объема распылительных сушилок: 1 — тип РЦ; 2 — тип РФ.

Таблица 2.1.2
Технические характеристики некоторых распылительных
сушилок

Условное обозначение сушилки	Производи- тельность по влаге, т/ч	Температура		Расход тепло- носите- ля, т/ч	Установл. мощность элоб.	Размер, мм	Масса кг
		на вхо- де, К	на вы- ходе, К				
ЖТ 6-02РЦ8- 300ВК-21	до 6,5	573-	363-393	54,5	380	36670x 10800x x 16900	70450
ПВ2-01РЦ8- 300ВК-21	1,2	до 823	363-393	52	235	28615x 17015x x 16250	52500
ЖВЗ- 01РЦ12,5-- 1500ВК-11	15	573	363	200	1320	83000x 17015x x 25220	287000

Примечание. Первая буква — источник тепловой энергии (П — пар, Ж — жидкое топливо, Э — электроэнергия). Вторая буква — теплоноситель (В — воздух, Т — топочные газы). Цифра после букв — температура теплоносителя на входе в сушилку (2 — до 200°C, 6 — до 600°C). Цифра после тире — модель установки. Буквы после модели — тип распыления (РЦ — центробежное распыление, РФ — распыление с форсункой). Следующие цифры — диаметр сушильной камеры, м. Цифры после тире — объем сушильной камеры, м³. Буквы после цифр — исполнение по взрывозащищенности (В — взрывозащищенная, Н — не взрывозащищенная) и группа материалов, соприкасающаяся с продуктом (К — коррозионностойкая сталь). Последние две цифры — модель сушилки (11 — с нижним газоподводом и коническим днищем, 21 — с верхним газоподводом и коническим днищем).

где W — производительность по испаренной влаге, кг/ч; A — влагосъем с 1 м³ рабочего объема камеры, кг/м³·ч.

Значение A определяем по графику, как функцию разности температур Δt , °C:

$$\Delta t = \frac{t_1 + t_2}{t_2 - t_m} \quad (2.1.32)$$

где t_1 и t_2 — температура газа до и после сушилки; t_m — температура мокрого термометра.

По полученному V определяем типоразмер сушилки.

Сушилки предназначены для сушки нетоксичных, не пожароопасных и не взрывоопасных материалов. В противном случае используют в качестве теплоносителя азот.

Основные преимущества распылительных сушилок:

1. Высокая скорость сушки при минимальном пребывании продукта при высокой температуре.
2. Широкое регулирование показателей порошков (влажность, дисперсность, насыпная масса и др.).

2.2. ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СТАДИИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ

Принципиальная схема плазмохимической технологии порошков представлена на рис. 2.2.1. Пунктиром показан возврат продуктов вспомогательного характера (плазмообразующего газа, закалочных газов и жидкостей). Такой прием позволяет резко снизить расходные коэффициенты и уменьшить нагрузку на блок очистки.

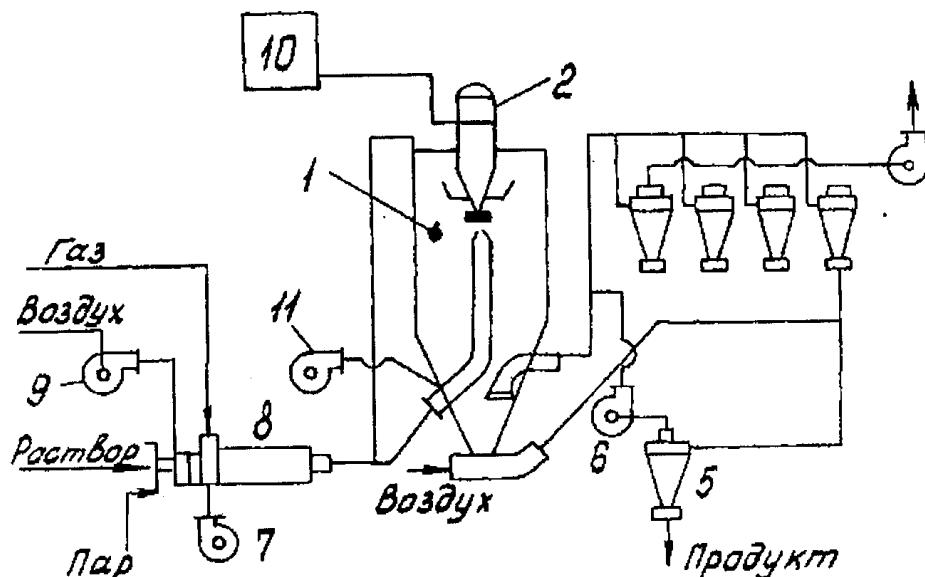


Рис.2.1.15. Технологическая схема распылительной сушилки типа ЖТ. 1 — камера; 2 — распылительные форсунки; 3 — батарея циклонов; 4, 6 — вентиляторы; 5 — циклон; 7, 9, 11 — воздуходувки; 8 — топка; 10 — емкость для исходного продукта.

Таблица 2.1.3.
Технические параметры некоторых распылительных сушилок

Параметр	Модель	
	ЭВЗ-02РЦ1, 2-09НК-21	ГТ5-01РФ2,5-25НК-21
Производительность, кг/ч		
по исходному продукту	—	1000
по испаренной влаге	до 10	400
Температура теплоносителя:		
на входе	373-523	773
на выходе	323-373	393
Расход сжатого воздуха на распыление, кг/ч	—	370
Давление сжатого воздуха, МПа	—	0,4
Расход теплоносителя, кг/ч	250	3700
Расход топлива (теплотв.способность 46500 кДж/кг), кг/ч	—	52
Количество воздуха, кг/с:		
на горение	—	1080
на разбавление	—	2610
Установленная мощность эл.оборудования, кВт	35,5	57,6
Концентрация продукта, %:		
начальная	до 20	—
конечная	до 3	—
Диаметр сушильной камеры, м	1,2	—
Рабочий объем, м ³	0,9	—
Размеры установки, мм	2480x1536x2500	7900x5190x2200
Масса, кг	2200	16000

2.2.1. Подготовка плазмообразующего газа

Теоретически в качестве теплоносителя может быть использован любой газ, что позволяет создать в реакторе любую среду (окислительную, восстановительную или нейтральную). Однако для конкретного технологического процесса круг возможных газов сужается и чаще сводится к единственному возможному.

Плазмообразующий газ характеризуется следующими параметрами:

- величиной удельной энталпии;
- максимальной температурой нагрева;
- переносными свойствами (плотность, вязкость, коэффициент диффузии, теплопроводность и т.д.);

- является ли газ только теплоносителем или еще и реагентом;
- поведением при закалке, очистке целевых продуктов и очистке газовых выбросов.

Перед поступлением в плазмотрон газ должен быть очищен от пыли, масла, паров воды и кислорода и проконтролирован на содержание вредных примесей. Очистка от пыли обычно проводится в масляных фильтрах с кольцами Рашига. Очистка от паров воды — адсорбцией силикагелем или активным глиноземом (после сушки силикагелем содержание паров воды становится менее $3 \cdot 10^{-9}$ кг/м³, глиноземом — менее $5 \cdot 10^{-6}$ кг/м³). Синтетические цеолиты и иониты используются для очистки от паров воды, CO₂, Ar, O₂, NH₃, SO₂, H₂S и т.д.

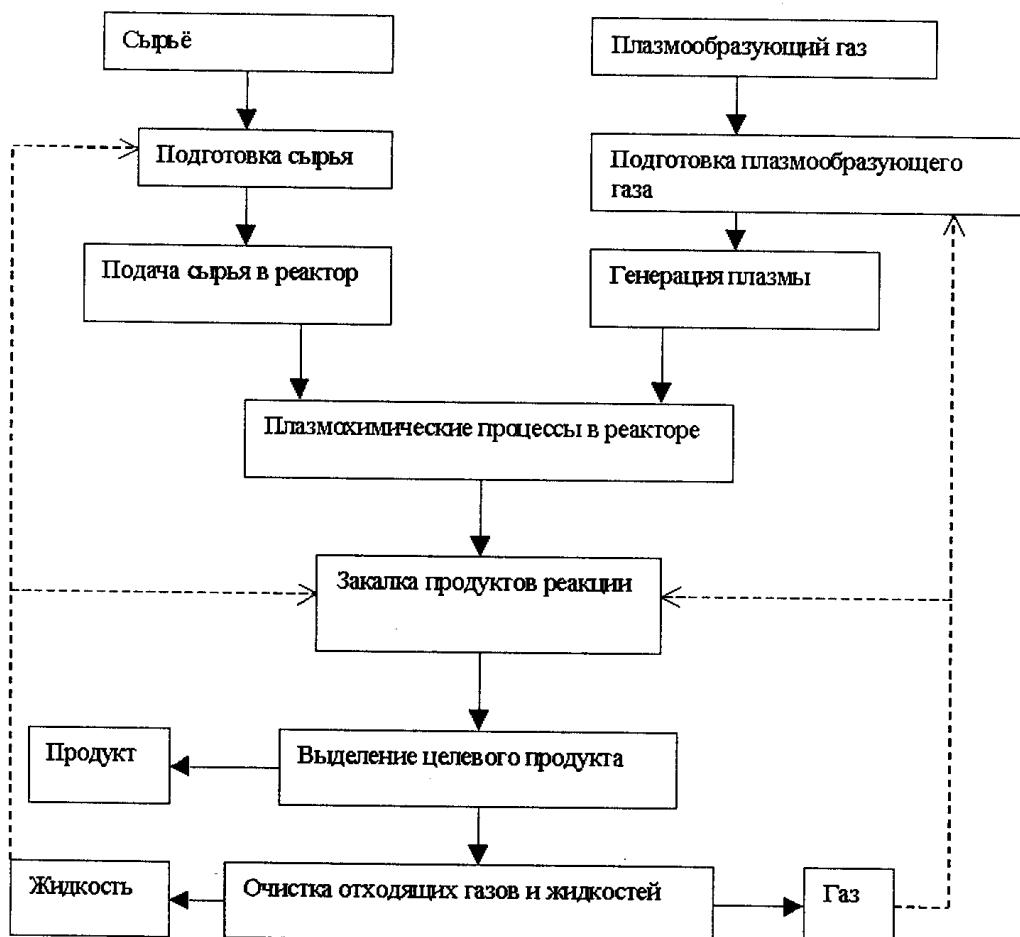


Рис. 2.2.1. Основные технологические стадии плазмохимического получения порошков.

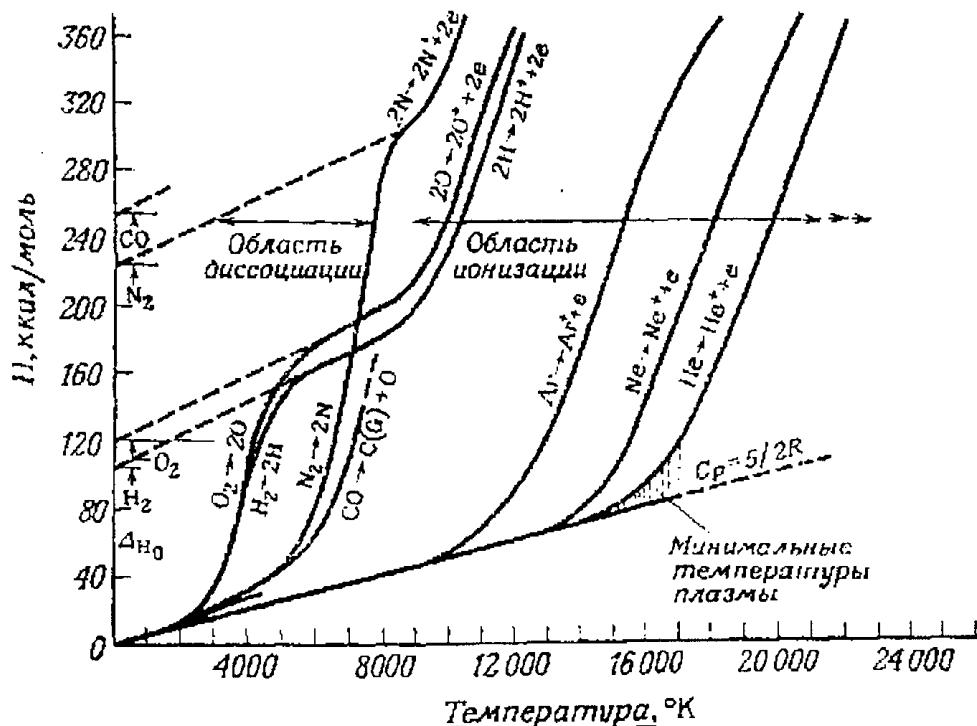


Рис. 2.2.2. Зависимость удельной энталпии от температуры для различных газов.

Энталпия энергоносителя зависит от химического состава плазмообразующего газа, что определяет вид физического процесса при образовании плазмы (диссоциация или ионизация). Например, гелий можно нагреть до 16000 К, при удельной энталпии 160 кДж/моль, а азот трудно нагреть даже до 8000 К, но удельная энталпия при этом 1200 кДж/моль).

При охлаждении газов теплота, выделяющаяся при рекомбинации атомов в молекуле, эффективно используется для нагревания обрабатываемого материала. Поэтому при передаче нагреваемому веществу одинакового количества тепловой энергии использование плазмы двух- и многоатомных газов эффективнее, чем одноатомных.

Процессы переноса количества движения, энергии и массы зависят от плотности, вязкости, теплоемкости и теплопроводности плазмообразующих газов (макроскопических характеристик плазмообразующих газов). Для создания плазменного потока используются специальные устройства — плазмотроны. В плазмохимической технологии порошков используются как дуговые, так и высокочастотные плазмотроны (см. рис. 2.2.3-5).

Для дуговых плазмотронов характерны параметры: температура плазмы — 4000÷10000 К, температура плазмы зависит от па-

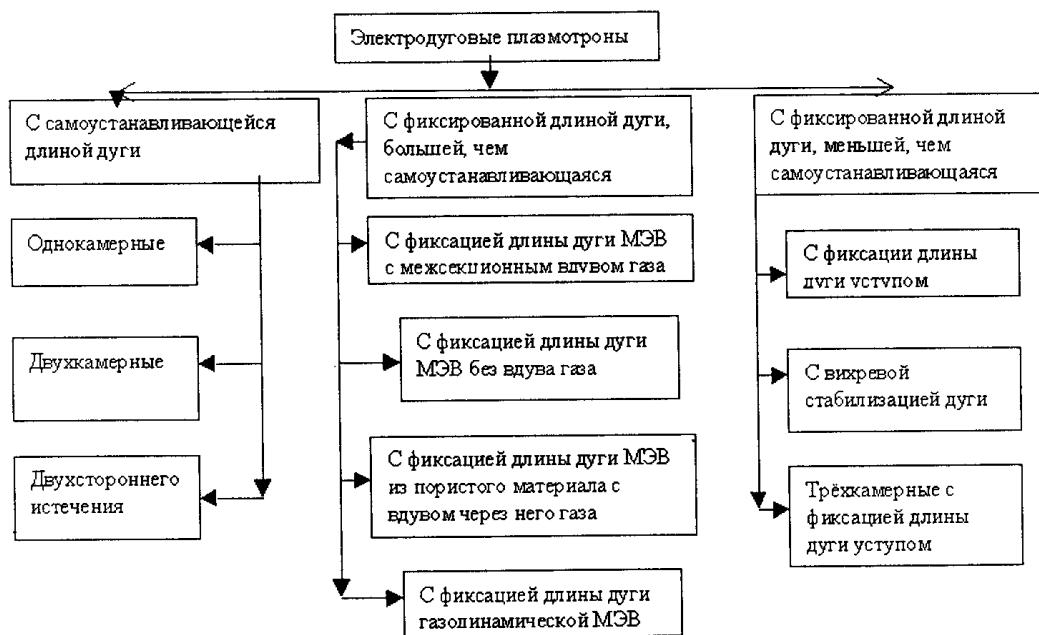


Рис. 2.2.3. Типы электродуговых плазмотронов.

раметров разряда (тока и напряжения) по закону: $T = 1040U + (37I^{8/119})/R^{12/19}$; КПД = 0,9÷0,98; ресурс работы для катода — вольфрамового 548 ч.; медного — 95÷224 ч., скорость плазменной струи 200÷500 м/с.

Требования к плазмотронам:

- должен обеспечить найденную из термодинамических и кинетических расчетов температуру плазмы;
- должен обеспечить достаточную для заданной производительности мощность;
- стабильные и регулируемые значения температуры и расхода плазмы;

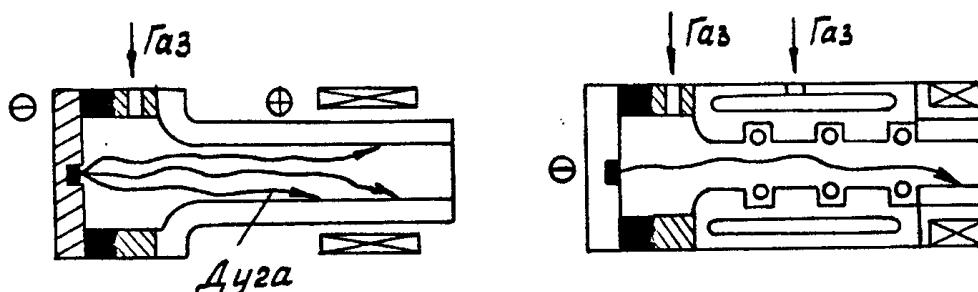


Рис. 2.2.4. Схемы дуговых плазмотронов; а- с самоустанавливающейся длиной дуги; б- с фиксированной длиной дуги с помощью межэлектродных вставок (МЭВ).

- экономически приемлемые значения электрического и теплового КПД;
- заданный ресурс работы;
- минимальное загрязнение реакционного пространства продуктами эрозии катода и анода;
- простота и надежность в эксплуатации, возможность сопряжения с реактором.

На рис. 2.2.4 и 2.2.5 показана принципиальная геометрия плазмотронов и разряда в потоке плазмообразующего газа. Распределение скоростей и температур плазменного потока для двух основных видов плазмотронов (электродугового и высокочастотного) показаны на рис. 2.2.6 и 2.2.7. Скорость потока плазмы в высокочастотном плазмотроне составляет от десятков сантиметров до нескольких метров в секунду.

2.2.2. Подготовка сырья

На стадии подготовки сырья необходимо максимально гомогенизировать химическую смесь (дроблением, измельчением и смешением), удалить вредные примеси. Сырье подается питателем, который должен обеспечить равномерность подачи и возможность регулирования расхода.

Твердое сырье подают через весовой дозатор и далее в реактор пневмотранспортом (рис. 2.2.8). Точность дозирования низкая из-за сводообразования, сегрегации, слеживаемости, колебаний насыпной плотности.

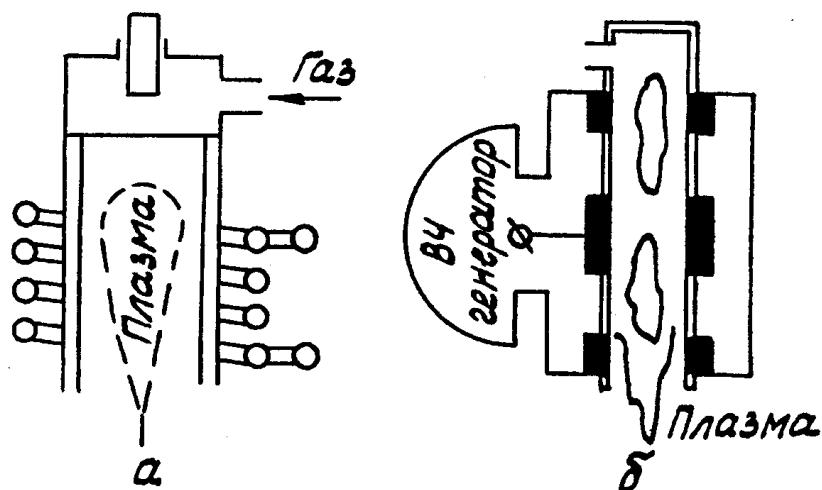


Рис. 2.2.5. Схема ВЧИ(а) и ВЧЕ(б)-плазмотронов.

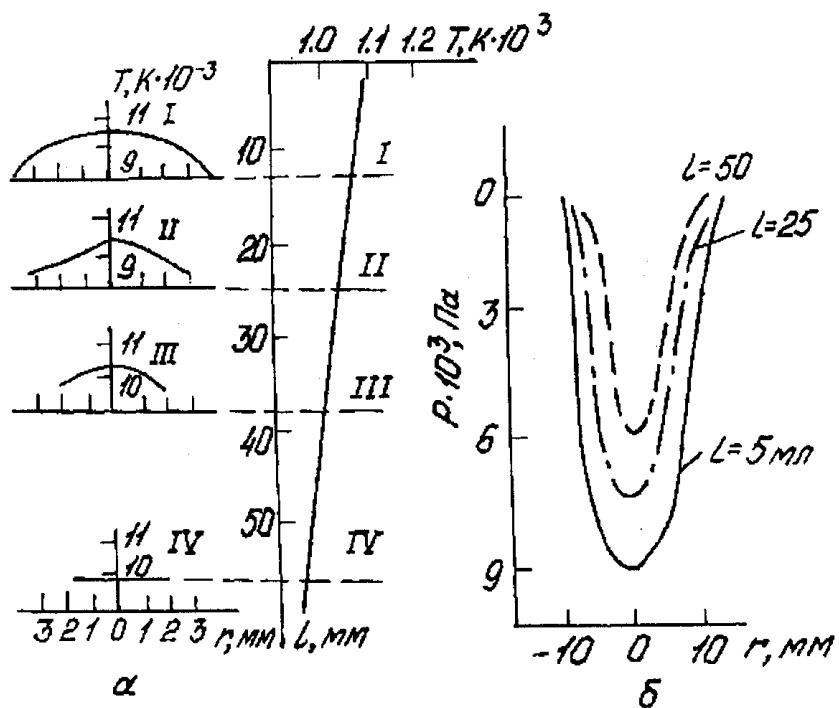


Рис. 2.2.6. Распределение температуры (а) и скоростного напора (б) в струе плазмы дугового плазмотрона.

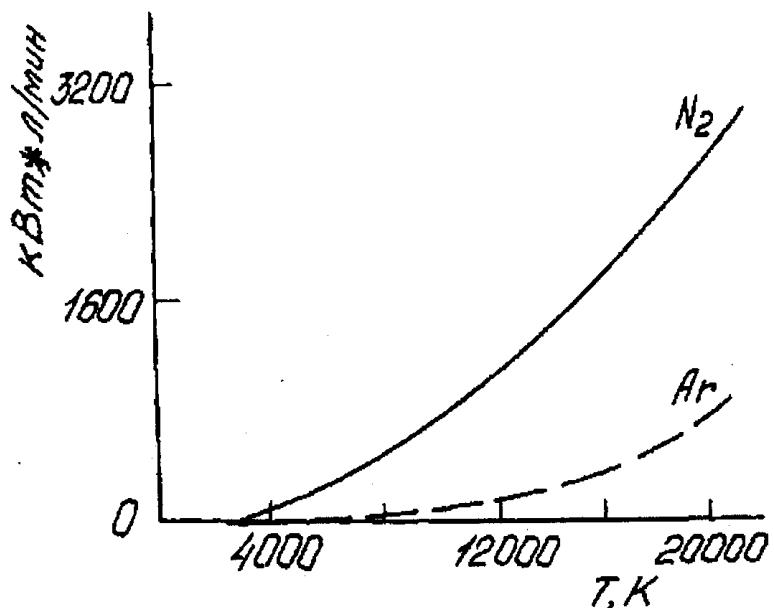


Рис. 2.2.7. Температура плазмы в высокочастотном плазмотроне как функция отношения мощности разряда к расходу плазмообразующего газа.

Жидкое сырье. Если сырье представляет собой раствор нелетучих соединений, суспензии или пульпы, то их подают в реактор в виде капель. Диспергирование осуществляют через пневматические или центробежные форсунки. Если подается пульпа, то для сохранения высокой однородности и предотвращения отложений, необходимо иметь минимальную длину трубопроводов и обеспечить интенсивное перемешивание жидкости. Для этого насос устанавливается вблизи форсунки. Надежность системы подачи сырья зависит от выбора конструкции форсунки, она же определяет размер капель (форсунки большой производительности дают крупные капли). Следует учитывать, что пропорционально квадрату диаметра уменьшается поверхность тепломассообмена. Схема подачи жидкого сырья представлена на рис. 2.2.9.

Газообразное сырье. Если исходное сырье представляет собой легко испаряемую жидкость, то его переводят в газообразное состояние и подают в реактор через калибранные отверстия. Вещества, находящиеся в газообразном состоянии при нормальных условиях обеспыливают, удаляют влагу и подают через отверстия в реактор. Пример такой подачи представлен на рис. 2.4.4.

2.2.3. Процессы в плазмохимическом реакторе

Число и последовательность процессов зависят от агрегатного состояния сырья, вводимого в плазму. Варианты технологий:

1. Переработка газообразных соединений.
2. Переработка жидких диспергированных веществ.
3. Переработка твердых частиц, взвешенных в потоке плазмы.
4. Переработка твердых частиц в стационарном или медленно перемещающемся слое.

Первый метод включает генерацию плазмы, смешение сырья с плазмой, нагрев сырья, химическую реакцию, образование и рост частиц, охлаждение.

Основные достоинства метода:

- химические реакции образования целевого продукта протекают в газовой фазе при очень высоких температурах, что обуславливает их высокую скорость, а, следовательно, высокую производительность реакторов;
- продукты получаются в результате конденсации тугоплавких соединений из газовой фазы и представляют собой УДП (ультрадисперсные порошки);
- исходное сырье подвергается глубокой очистке и в ходе реакции не загрязняется материалами реактора;

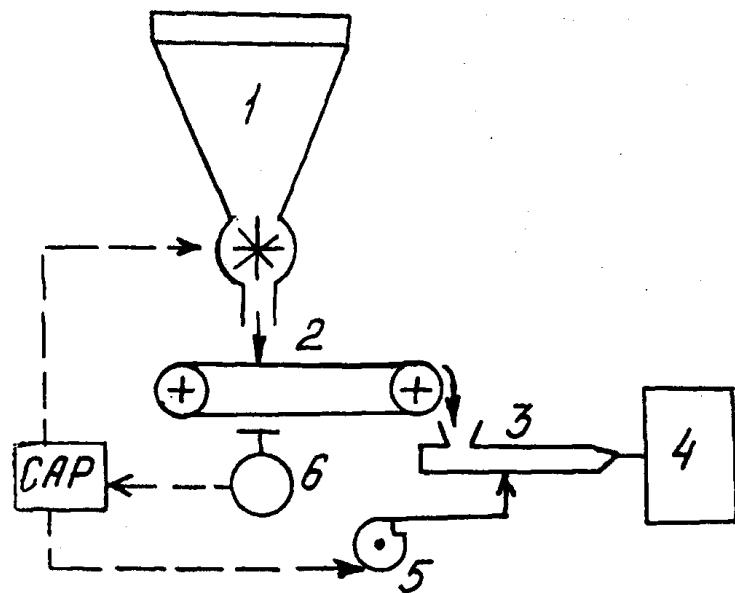


Рис. 2.2.8. Схема подачи твердого сырья. 1 – бункер; 2 – транспортер; 3 – система пневмотранспорта; 4 – плазмохимический реактор; 5 – система подачи транспортирующего газа; 6 – датчик веса.

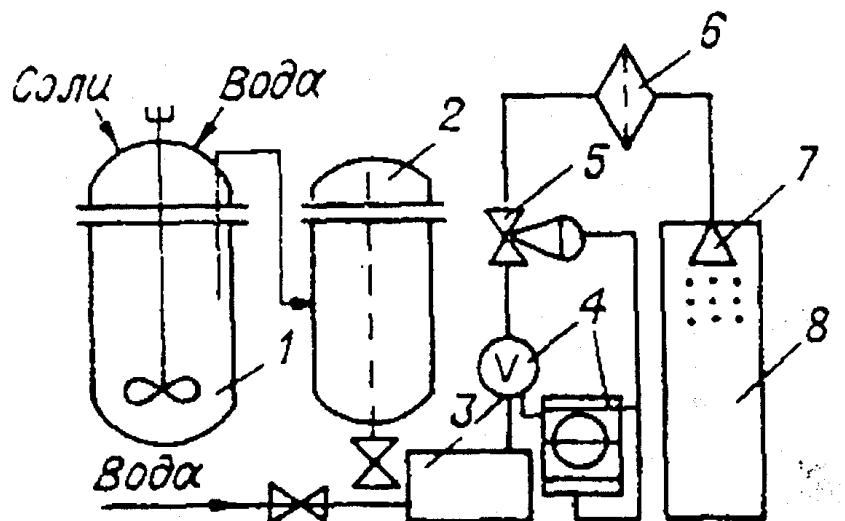


Рис. 2.2.9. Схема подготовки и подачи в реактор жидкого сырья. 1 - смеситель; 2 - мерник; 3 - насос; 4 - измеритель расхода; 5 - дроссельное устройство; 6 - фильтр; 7 - форсунки; 8 - реактор.

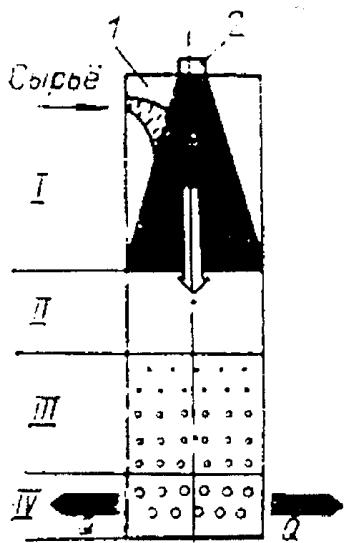


Рис. 2.2.10. Схема зон в плазмохимическом реакторе при газообразном сырье. I — смешение сырья с плазмой; II — химическая реакция; III — объемная конденсация; IV — охлаждение. 1 — реактор; 2 — плазмотрон.

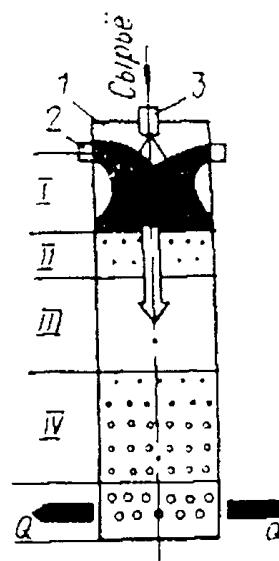


Рис. 2.2.11. Схема процессов в плазмохимическом реакторе на жидком сырье. I — смешивание; II — испарение капель; III — химическая реакция; IV — объемная конденсация; V — охлаждение. 1 — корпус реактора; 2 — плазмотрон; 3 — форсунки.

- метод позволяет путем смешения получать сложные вещества и легировать микропримесями.

Недостатки метода:

- высокая коррозионная активность летучих соединений и их высокая стоимость;
- порошки адсорбируют газы своей поверхностью и для их удаления нужно вводить операции рафинирования;
- выхлопные газы часто очень токсичны.

Второй метод — переработка жидких диспергированных веществ отличается от первого процессами нагрева и испарения капель. Жидкость впрыскивается в плазму центробежной или пневматической форсункой. Получающиеся капли имеют диаметр 10-50 мкм.

Образование продукта может идти двумя путями:

- 1 — реагент из капель полностью испаряется в газовой фазе, протекают гомогенные химические реакции, а при охлаждении газа идет формирование УДП;
- 2 — формирование частиц идет путем образования центров кристаллизации и их последующего роста в капле жидкости. Этот путь ведет к образованию крупных частиц.

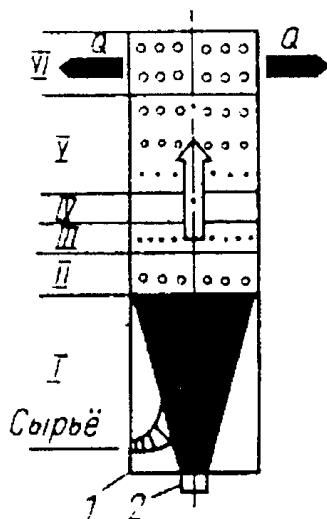


Рис. 2.2.12. Схема зон плазмохимического реактора на дисперсном твёрдом сырье. I — смешение; II — плавление частиц; III — испарение капель; IV — химическая реакция; V — объемная конденсация; VI — охлаждение.

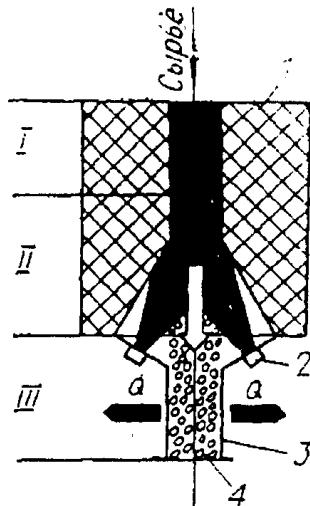
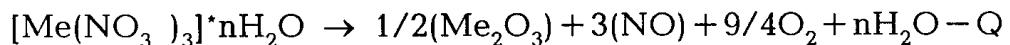


Рис. 2.2.13. Схема процессов в медленнoperемещающемся слое в плазмохимическом реакторе на твёрдом сырье. I — нагрев; II — химическая реакция и формирование частиц; III — охлаждение. 1 — корпус реакционной камеры; 2 — плазмotron; 3 — теплообменник; 4 — продукт.

Основные достоинства такого способа введения сырья:

- большое количество вариантов воздействия на физико-химические свойства целевых продуктов;
- возможность синтеза сложных веществ;
- высокая активность получаемых порошков.

Процесс термолиза солей, из которых состоит чаще всего жидкое сырьё, описывается суммарным химическим уравнением:



Форма и размер частичек оксидов, образующихся при разложении, зависит от многих факторов:

- исходного размера капли, который определяется типом и режимом работы форсунки;
- динамического взаимодействия капель с потоком теплоносителя, которое приводит к дроблению капель;
- дробления частицы на этапе образования твердой корки в результате испарения при наличии жидкого ядра (характерно для соли не образующей расплавов в кристаллизационной воде);
- самораздробления частицы на более мелкие, при разложении по схеме $(AB)_T \rightarrow A_r + B_r$, когда объем фазы $(AB)_T$ обычно больше чем у A_r .

Недостаток: получаются более крупнозернистые порошки, чем по первому методу.

Третий метод — переработка твердых частиц. Применяют два способа подачи — в реакционную камеру, либо в потоке газоносителя.

Наряду с ультрадисперсной фракцией в этом методе получается и крупная фракция за счет гетерогенной реакции газа на крупных частичках.

Преимущества:

- широкий диапазон веществ, которые можно перерабатывать в плазме;
- высокая производительность аппаратуры;
- неагрессивность и нетоксичность сырья и выхлопных газов.

Четвёртый метод — переработка твердых частиц в медленно перемещающемся слое.

Метод используется в случае, когда для получения тугоплавких соединений требуется время реакции от 0,1 с и более. В этом случае слой твердых частиц стационарен или медленно перемещается. Нагрев осуществляется за счет конвективного тепла плазмы и за счет излучения горячих стенок камеры. Формирование частичек порошка идет путем образования и роста зародышей в твердой фазе, в результате получаются частицы 0,1-100 мкм, время реакции 0,1÷1000 с.

Преимущества метода:

- изменяя время прохождения горячей зоны и параметры плазмы можно управлять распределением размеров частиц порошка;
- нетоксичность и неагрессивность выхлопа, низкая стоимость сырья;
- простота технологии и надежность аппаратуры.

Недостатки метода: низкая производительность по сравнению с первыми двумя методами переработки конденсированного сырья и инерционность.

Используя различные методы, различные режимы плазменной обработки и закалки, можно управлять дисперсионными характеристиками порошков.

2.2.4. Взаимодействие дисперсной фазы с плазмой

Возможны два способа введения сырья в плазменный поток: либо в область разряда, либо в уже сформировавшийся поток плазмы. На рис.2.2.14 показаны эти два варианта применительно к дуговому плазмотрону.

Считается, что продолжительность перемешивания должна быть на порядок меньше продолжительности плазмохимического процесса в целом. Перемешивание является полным, когда выравниваются средние во времени значения скорости, температуры и концентрации компонентов.

На первой стадии смешения компоненты распределены по объему равномерно в виде турбулентных глобул, внутри которых распределение неравномерное. Во второй стадии происходит выравнивание концентраций до молекулярного уровня за счет диффузии. Глобулы дробятся, пока их величина не сравняется с масштабом Колмогорова:

$$I_k = \frac{10l}{Re^{3/4}} \quad (2.2.1)$$

где l — характерный размер течения струи; $Re = \frac{W_{n.r.} D_p \rho_{n.r.}}{\mu_{n.r.}}$.

Продолжительность молекулярной диффузии в масштабе I_k значительно меньше продолжительности уменьшения размеров глобул в турбулентном потоке, т.е. скорость процесса перемешивания определяется скоростью процесса уменьшения размеров крупных глобул.

Интенсивность перемешивания зависит от:

- характеристики линейного размера и формы устья струй;
- угла атаки струй;
- характеристики турбулентности струй;
- относительного шага между струями;
- отношения скоростных напоров струй;
- отношения диаметров устьев струй.

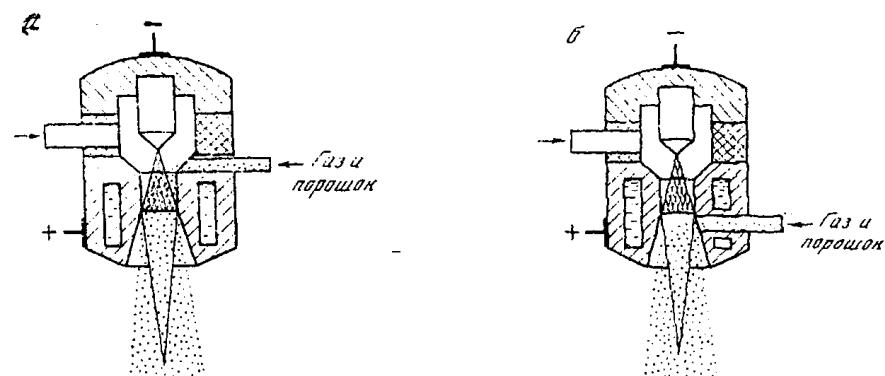


Рис. 2.2.14. Способы введения сырья в плазму. а — в столб дуги; б — в плазменную струю.

В плазменной струе наблюдаются большие градиенты температуры по радиусу (до 5000 К/мм) и длине (~400 К/мм). Отсюда переход к турбулентности наблюдается при низких Re (членном более 300). Струи плазмы и сырья могут вводиться в реактор симметрично или под углом друг к другу. Длина зоны перемещивания:

$$L = (1.7 \div 1.8)D \quad (2.2.2)$$

где D — диаметр камеры смешения.

Дальность струи определяется из гидродинамического параметра:

$$q = \frac{\rho_2 V_2^2}{\rho_1 V_1^2} \quad (2.2.3)$$

где 2 — холодная струя; 1 — плазма.

Траектория оси струи описывается уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{y}{d} &= q^{0.43} \left(\frac{x}{d} \right)^{0.33}; \\ y_{cr} &= 0.45 \frac{d_0 q^{0.2}}{0.06 \div 0.08}; \\ h &= 2.2 d_0 q^{0.3} \sin \alpha, \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

где d — диаметр холодной струи; x, y — координаты по оси струи.

Для использования закономерностей взаимодействия частиц сырья с плазмой при технологических расчетах рассмотрим математическую модель такого взаимодействия. В этой модели сделаны следующие допущения: частицы имеют шарообразную форму; объем их существенно меньше объема газовой фазы; газ подчиняется закону идеальных газов; гравитационные и инерционные силы отсутствуют; теплообмен между частицами и теплоносителем происходит в адиабатических условиях.

Уравнение движения частиц:

$$\frac{4}{3} \pi r^2 \rho_s \frac{dw_s}{dt} = \frac{12 f_\lambda}{Re} \pi r^2 \rho (w - w_s) \quad (2.2.5)$$

где r — радиус частицы; ρ, ρ_s — плотность газа и частицы; w, w_s — скорость газа и частицы; f_λ — функция режима (при стоксовском режиме $f_\lambda = 1$).

Уравнение нагрева частицы. Нагрев состоит из двух стадий: конвективной теплопередачи от газовой фазы к поверхности частицы и передачи путем теплопроводности от поверхности к цен-

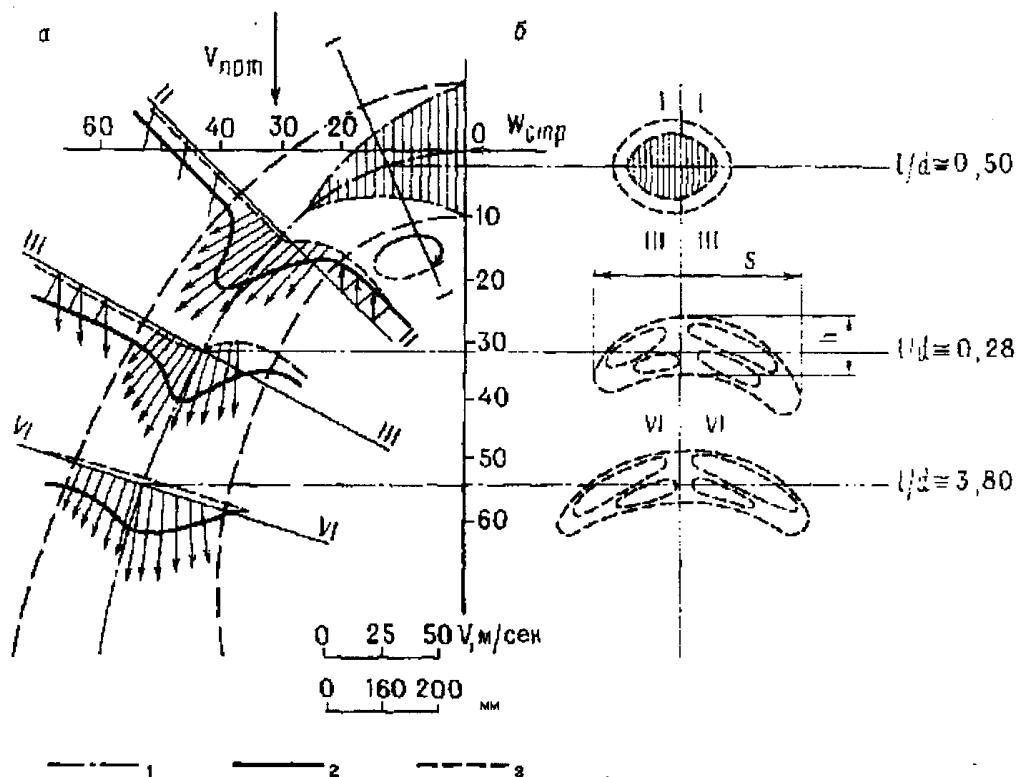


Рис. 2.2.13. Поля скорости (а) и симметрия (б) струи, сносимой боковым потоком.

тру частицы. Скорость нагрева частицы определяется наиболее медленной частью. Решение дифференциального уравнения теплопроводности для конвективного теплообмена между частицей и теплоносителем:

$$\frac{4}{3} \pi r \rho_s c_s \frac{dT_s}{d\tau} = 4 \pi r \alpha (T_n - T_s) \quad (2.2.6)$$

где c_s — теплоемкость частицы; $\alpha = Nu \lambda / 2r$ — коэффициент теплоотдачи от теплоносителя к частице радиуса r ; λ — коэффициент теплопроводности теплоносителя;

$$Nu = Nu_c \left(1 + \frac{3.42 M^{0.5} Nu}{Re^{0.5} Pr} \right)^{-1};$$

$$Nu_c = 2 + 0.45 Re^{0.55} Pr^{0.33};$$

$$Pr = \mu \frac{C_p}{\lambda}$$

Уравнение изменения температуры газового потока:

$$m_n C_p dT + \sum_{i=1}^{i=k} \alpha_i n_i \pi d_i (T_n - T_i) \quad (2.2.7)$$

где n_i — число частиц полидисперсного материала диаметра d_i ; k — число фракций; T_n — температура плазмы; T_i — температура i -ой частицы; α — коэффициент теплопередачи; m_n — массовый расход плазмы теплоемкостью C_p .

Уравнение движения газового потока:

$$m_n (c_p dT_n + w dw) + \sum m_{si} (c_{si} dT_{si} + w_{si} dw_{si}) = 0 \quad (2.2.8)$$

где w — скорость движения газа.

Уравнение подвода дисперсного материала в плазменный теплоноситель. Считаем, что только часть дисперсного материала перемешивается мгновенно (модель бимодальной жидкости), т.е. подача исходного сырья в зону реакции описывается закономерностью:

$$m_s^0 = 1 - \exp(-\sigma \tau) \quad (2.2.9)$$

где σ — коэффициент, описывающий смешение.

Уравнение испаряемости. Сырье (сухие смеси оксидов, металлов, карбонатов, растворы солей металлов) проходит следующие стадии: нагрев дисперсных частиц до температуры равновесного испарения; испарение растворителя при температуре равновесного испарения; нагрев и разложение твердого остатка. Испарение на второй стадии описывается законами испарения чистого растворителя, а на третьей стадии — законами химической кинетики:

$$Z_n = Z_n + \sum \frac{n_i M_i}{m_n W} \quad (2.2.10)$$

испаряемость на второй стадии определяется по уравнению:

$$\frac{dZ_n}{d\tau} = - \frac{a^2}{d_0^3 \rho_{s0}} \left(3\rho_s \frac{da}{d\tau} + a \frac{d\rho_s}{d\tau} \right) \quad (2.2.11)$$

где Z_n — доля испарившегося растворителя; Z_n — суммарная доля парообразного вещества; a — температуропроводность; d_0 — начальный диаметр частицы; ρ_s , ρ_{s0} — текущая и начальная плотность частицы; $w = m_s / m_n$; M_i — молекулярная масса газообразного компонента; n_i — число молей газа.

Уравнение изменения диаметра частицы в виде коэффициента испарения Θ :

$$\Theta = \frac{8\rho_{cv} D_n}{\rho_s} \ln \frac{1 - C_\alpha}{1 - C_{m0}} \text{ ед. массы/ед. площади} \quad (2.2.12)$$

где ρ_{cv} — площадь смеси пара и газа; D_n — коэффициент диффузии пара; C_α — концентрация пара в набегающем потоке; C_{m0} — концентрация пара на поверхности частицы.

Уравнение сохранения импульса для двухфазного потока:

$$\frac{dw}{d\tau} + W \frac{\delta w_s}{\delta \tau} + \frac{RT}{Pw} \frac{dP}{d\tau} = 0 \quad (2.2.13)$$

где w — скорость газа; w_s — скорость частиц; $W = m_s/m_n$ — отношение массового расхода порошка к расходу плазмообразующего газа.

Уравнение изменения концентрации раствора:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1+L}{[(1+L)(1-Z)]^2} \frac{dZ_n}{d\tau} \quad (2.2.14)$$

где L — отношение массы растворителя к массе растворенного вещества; Z_n — доля испарившегося растворителя; ξ — концентрация раствора.

Уравнение изменения плотности частицы из-за испарения растворителя:

$$\frac{d\rho_s}{d\tau} = k \left(1 - \frac{\sum n_i M_i}{m_{p.v.}} \right) \frac{d\xi}{d\tau} - \frac{1}{m_{p.v.}} (\rho_p + k\xi) \sum M_i \frac{dn_i}{d\tau} \quad (2.2.15)$$

где k — экспериментальная константа; n_i — число молей i -го газообразного компонента с молекулярной массой M_i ; $m_{p.v.}$ — массовый расход растворенного вещества; ρ_p — плотность растворителя.

Уравнение изменения удельного объема газовой фазы:

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \sum \vartheta_i \frac{dr_i}{d\tau} + \sum r_i \frac{d\vartheta_i}{d\tau} \quad (2.2.16)$$

где ϑ — удельный объем; r_i — доля i -го компонента газовой фазы.

Уравнение скорости реакции термического разложения исходного сырья:

$$\frac{dn_i}{d\tau} = \sum_{j=1}^J v_{ij} K_j n_j \quad (2.2.17)$$

где j — число элементарных реакций механизма сложной реакции; v_{ij} — стехиометрический коэффициент i -го компонента и j -ой реакции; K_j — константа скорости j -реакции; n_j — число молей i -го компонента, образовавшегося (израсходованного) в j -ой реакции.

Уравнение баланса массы:

$$n_k = \frac{A_i}{A_k} n^0 - \sum_{k=1}^{k=i} \frac{A_{k-1}}{A_k} n_{k-1} \quad (2.2.18)$$

где A_i — количество грамм-атомов i -го элемента в моле вещества; A_k — количество грамм-атомов в k -ом реагирующем компоненте; n_k — текущее число молей k -го реагирующего компонента; n^0 — начальное число молей вещества.

Решение системы 12-ти дифференциальных уравнений проводится методом Рунге-Кутта на ЭВМ.

Примеры решений этих уравнений для различных по размеру и теплопроводности частиц представлены на рис. 2.2.14. Т.е. для частиц с $\lambda_s \geq 0,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ лимитирующей стадией является теплоотдача от плазмы к частице, а при $\lambda_s \leq 0,5 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ — стадия теплопроводности.

Основными параметрами, определяющими выход дисперсного продукта с заданными физико-химическими свойствами, являются нагрев и испарение обрабатываемого материала, его термодинамическая устойчивость и характер взаимодействия с атмосферой плазмы.

Исходя из теории теплопроводности, поверхностный нагрев частиц описывается уравнением:

$$\frac{\delta T}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta T}{\delta r} = \frac{1}{a} \frac{\delta T}{\delta t}; \quad 0 \leq r \leq r_0 \quad (2.2.19)$$

где $T(r, t)$ — температура частицы; r — текущий радиус частицы; a — коэффициент температуропроводности; r_0 — начальный радиус частицы.

Время нагрева частиц до температуры плавления T_m :

$$\tau_m = \frac{r_0^2}{aK_1^2} \ln \frac{2(T_n - T_0)}{T_n - T_m} \quad (2.2.20)$$

а до температуры испарения T_v :

$$t_v^1 = \frac{r_0^2}{aK_1^2} \ln \frac{2(T_n - T_0)}{T_n - T_v} \quad (2.2.21)$$

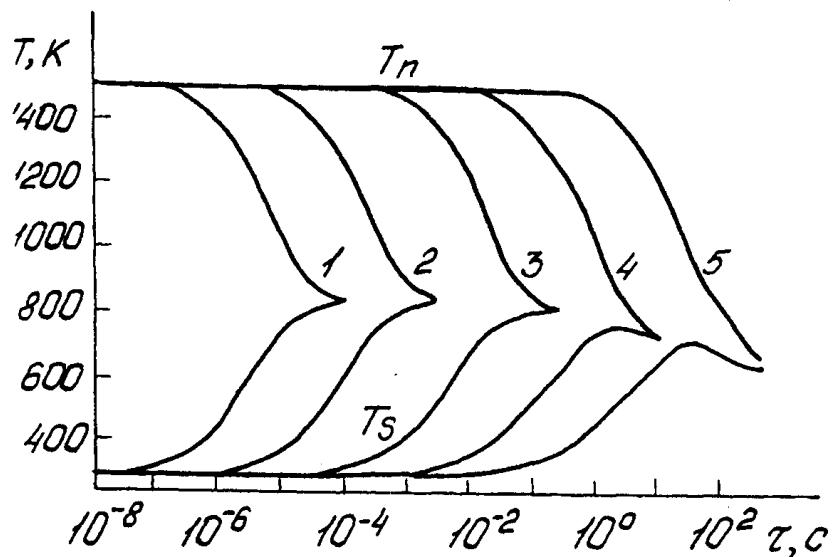


Рис. 2.2.16. Влияние размера частиц на продолжительность их прогрева при $w = 27,5 \text{ м/с}$; $\lambda_s = 5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. 1 – 1, 2 – 10, 3 – 100, 4 – 1000, 5 – 10000 мкм, T_n – температура плазмы, T_s – температура частиц.

где $K_1 = \sqrt{3B_i}$; T_n – температура плазмы; T_0 – начальная температура частиц;

Критерий Био определяется по уравнению: $B_i = \frac{\lambda_{\text{плазмы}}}{\lambda_{\text{порошка}}}$

Теплопроводность плазмы обыкновенно мала (для аргоновой и азотной плазмы), то критерий Био для этих условий $B_i \ll 1$. Тогда температура частицы:

$$T = T_n - (T_n - T_0) \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right) \quad (2.2.22)$$

где t – текущее время, сек; $t_c = C \cdot \gamma \cdot d / 6 \cdot \alpha$ – постоянная времени нагрева; C – теплоемкость материала; γ – плотность частиц; d – диаметр частиц; α – коэффициент теплоотдачи от плазмы к частице.

Следует учитывать эффект тепловой экранировки частиц, обусловленный существованием вблизи ее поверхности парового слоя. С его учетом эффективная температура плазмы:

$$\frac{T_{\text{эфф}}}{T_n} = 1 - \beta(r_0)r_0 \quad (2.2.23)$$

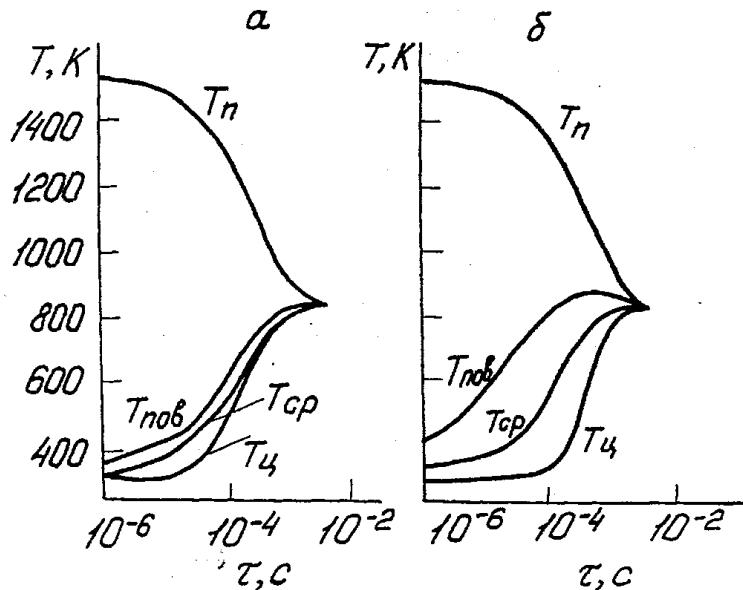


Рис. 2.2.17. Зависимость величины коэффициента теплопроводности материала от продолжительности ее прогрева ($d_0 = 10$ мкм; $w = 7,5$ м/с; $\lambda_s = 0,5$ Вт/(м·К) (а); $\lambda_s = 0,05$ Вт/(м·К) (б)).

где $\beta(r_0)$ — определяется по-
верхностным напряжением
материала и давлением его
паров.

Для мелких
частиц $\beta(r_0)r_0 \ll 1$, и эффе-
ктивная температура практи-
чески совпадает с T_n , а для
крупных — падает с увели-
чением r_0 .

Наличие порошка в плазме
существенно меняет ее тепло-
физические параметры, что
учитывается коэффициентом
двуфазности:

$$K_{g\cdot\phi} = \frac{G_{\text{порошка}}}{G_{\text{плазмы}}} \quad (2.2.24)$$

где $G_{\text{порошка}}$ — массовый рас-
ход порошка; $G_{\text{плазмы}}$ — мас-

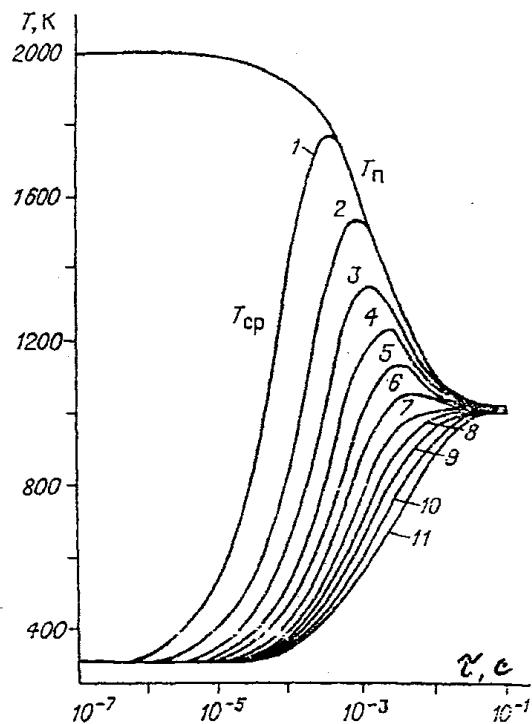


Рис. 2.2.18. Изменение температуры теплоносителя T_n и частиц полидисперсного мате-
риала T_s во времени при $w = 1$ м/с; $T_n = 2000$
К. 1 — 5, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25, 6 —
30, 7 — 35, 8 — 40, 9 — 45, 10 — 50 мкм.

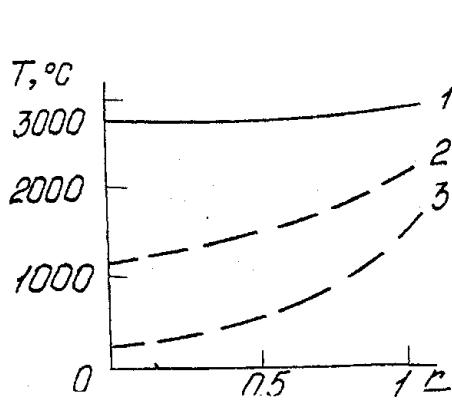


Рис. 2.2.19. Распределение температуры по радиусу частицы, $t=0,5 \cdot 10^{-4}$, $T_0 = 4000\text{К}$. Диаметр частиц 1 – 50,2 – 250,3 – 500 мкм.

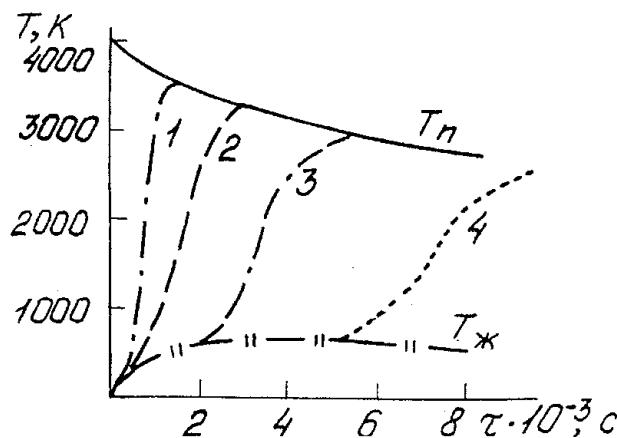


Рис. 2.2.20. Скорость нагревания плаазмой капель с разными диаметрами. 1 – 7,5; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 45 мкм.

совый расход плазмообразующего газа.

Обычно $K_{g.f.} \leq 5$. При таком значении температура струи и ее скорость уменьшаются на 20-30%. В первом приближении тепловая эффективная мощность q_n при нагреве порошка в струе определяется по уравнению:

$$q_n \approx \frac{T_n \alpha l}{V_n} \quad (2.2.25)$$

где l – длина тепловой активной зоны; V_n – скорость плазменного потока.

Эффективный к.п.д. при нагреве порошка ~2%. Основной фактор оптимизации – увеличение времени нагрева и повышение коэффициента теплопроводности плазмы.

Частицы с $d_o > 80 \div 100$ мкм плохо прогреваются. Реальная скорость движения частиц $50 \div 150$ м/с (в плазме дугового плазмотрона):

$$v_{ частиц } = v_n \sqrt{\left(\frac{3 \gamma_n C_x}{2 \gamma_{ порошка} d} \right)_x} \quad (2.2.26)$$

где x – координата по оси; C_x – коэффициент сопротивления частиц.

Выводы из ур. 2.2.19-26:

- чем меньше частица, тем выше ее температура прогрева и тем скорее она ее достигает;

- изменение теплопроводности частицы от 1 до 50 Вт/(м·К) влияет на время прогрева частиц до максимальной температуры незначительно — на 2%;
- повышение начальной температуры с 1000 до 2000 К мало скаживается на продолжительности прогрева частиц до максимальной температуры;
- в полидисперсном потоке мелкие частицы прогреваются раньше, чем крупные; мелкие частицы нагреваются до более высоких температур; конечная температура частиц любого размера одна и та же; для мелких частиц существуют периоды охлаждения от температуры перегрева до конечной температуры.

Мерой отношения внешней теплоотдачи к внутренней теплопроводности является критерий Био: $Bi = \alpha l / \lambda$ (α — коэффициент теплоотдачи от плазмы к частице; λ — коэффициент теплопроводности частицы; l — характерный линейный размер частицы). При $Bi < 1$ лимитирующим будет внешний теплообмен, а при $Bi > 1$ — внутренняя теплопроводность. При $Bi < 1$ для интенсификации теплообмена необходимо обеспечить возможно большую скорость их движения относительно газовой фазы (интенсифицировать внешний теплообмен). При $Bi > 1$ необходимо увеличивать время прогревания.

2.2.5. Физические и химические превращения в частицах сырья и продуктах плазмохимической реакции.

Переработка сырья в плазмохимическом реакторе сопровождается процессами плавления, испарения, конденсации и кристаллизации.

В зоне высоких температур практически все вещества находятся в газообразной фазе. При охлаждении в области температур близких T_{ucn} для твердой фазы можно выделить две зоны: $C < C_2$ — область малого пересыщения (трехмерные зародыши не возникают); $C_1 < C < C_2$ — одновременно протекают два процесса: образование новых центров и рост ранее возникших; получается полидисперсный продукт, распределение частиц по размерам отличается от нормального закона при малых и больших пересыщениях. (см. рис. 2.2.22).

Факторы, влияющие на дисперсность: скорость химической реакции; температура и скорость ее изменения; присутствие в системе центров зародышеобразования; химическая природа кристаллизующихся веществ. Повысить степень пересыщения и увеличить скорость кристаллизации можно закалкой, т.е. изменением скорости образования и роста зародышей J .

Таблица 2.2.1
Ориентировочные параметры теплообмена при плазменном напылении порошка

Плазмообразующий газ	Температура на срезе сопла, К	Скорость струи на срезе сопла, м/с	λ Вт см ² град	Условная длина струи, см	$\frac{T \alpha l}{V}$ Дж/см ²
Аргон	10000	1000	0,9	3	0,3
Азот	5000	600	3	7	1,8
Аммиак	3500	1000	17	15	8,9
Водород	3500	500	26	-	-

В случае химических реакций надо учитывать, что при $E \leq 5RT$, гомогенные плазмохимические процессы описываются классической химической кинетикой, при $E > 5RT$ — из-за влияния возмущений внутренних степеней свободы и неравновесной заселенности колебательных уровней следует использовать закономерности неравновесной кинетики. Продолжительность химических превращений в газофазных плазменных процессах $\leq 10^{-3}$ с.

Закалка. Для фиксации образовавшихся при высоких температурах реагентов и предотвращения их разложения используют закалку. Средняя скорость закалки прямо пропорциональна пе-

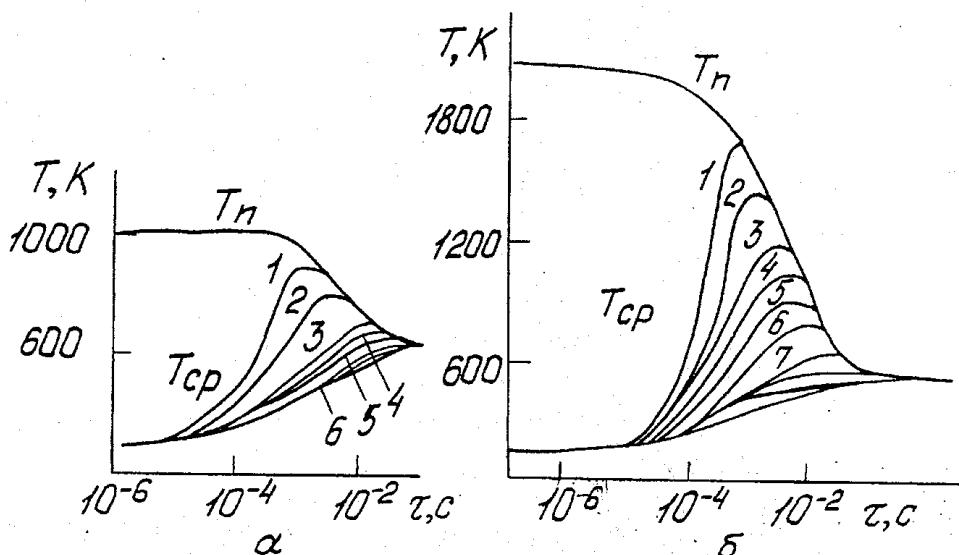


Рис. 2.2.21. Влияние температуры газа на прогревание частиц. Температура теплоносителя $T_n = 1000\text{K}$ (а), 2000K (б). $W=1\text{ кг/кг}$; $\omega=22\text{ м/с}$; $\lambda_s=5\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20, 5 – 25, 6 – 30, 7 – 35 мкм.

репаду температур, средней скорости охлаждающего газа и обратно пропорциональна длине закалочного устройства. Верхний предел скорости закалки 10^8 К/с , нижний — 10^6 К/с . Результативность различных способов отвода тепла иллюстрируется на примере охлаждения порошка нитрида бора (рис. 2.2.24).

Методы закалки: 1 — рекуперативным или регенеративным теплообменником; 2 — введением в поток холодных струй или частиц реагентов; 3 — использованием сопла Лаваля. Каждый из них имеет преимущества и недостатки и оптимален для конкретного процесса. При этом необходимо все время заниматься проблемой утилизации сбросового тепла. В настоящее время наибольшее распространение в крупнотоннажном производстве получила рекуперативная закалка, а остальные методы используются в малотоннажной химии.

Рекуперативная закалка газов — закалка при течении газов вдоль или поперек неплавящейся поверхности, омываемой с другой стороны холодным или жидким теплоносителем. Основным элементом рекуперативного закалочного теплообменника является короткий ($x/d < 10$) канал произвольного сечения. Средняя скорость закалки:

$$\bar{\Phi} = \frac{4\alpha(\bar{T}_f - \bar{T}_w)}{\rho C_v d} \quad (2.2.27)$$

где α — коэффициент теплопередачи; \bar{T}_f , \bar{T}_w — теплопередача газов в середине устройства и ее стенки; d — диаметр трубы; C_v — теплоемкость плазменного газа.

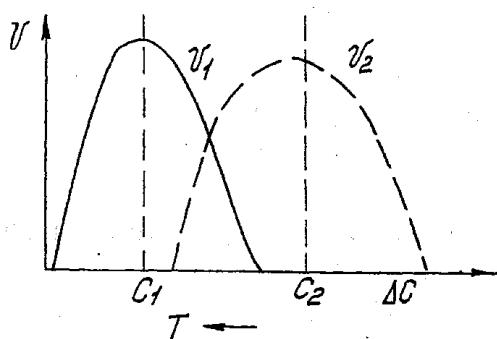


Рис. 2.2.22. Зависимость скорости образования зародышей u_2 и роста частиц дисперсной фазы u_1 от степени пересыщения системы ΔC .

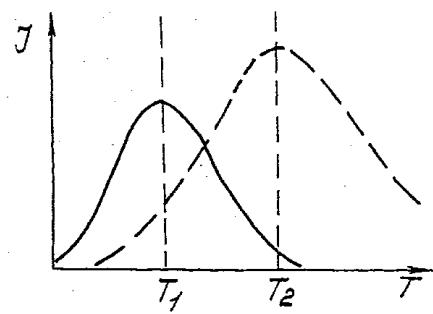


Рис. 2.2.23. Вероятность образования стабильной (A) и метастабильной (B) модификации как функций температуры. $T > T_2$ — структура стабильна; $T_1 < T < T_2$ — одновременное образование стабильной и метастабильных фаз.

Трубки малого диаметра (0,002...0,005 м) применяют для закалки при мощностях <20 кВт, в интервале 20...50 кВт используют плоские или кольцевые щели, в интервале 50...500 кВт используют конструкции из большого числа таких элементов (применяют щели высотой более 0,001 м).

Диаметр каналов должен быть не менее 0,002 м, а скорость потока 500-700 м/с, т.к. в противном случае исключается самоочистка поверхностей теплообмена и каналы засоряются.

Введение в поток твердых частиц. Используются два варианта:

- вводятся холодные частицы (например, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), которые отнимают тепло и не меняют своего агрегатного состояния ("закалка кипящем слоем"). При этом необходимо использовать циклоны для вывода частиц. Для частиц $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1$ мкм можно получить скорость закалки до $2,3 \cdot 10^7 \text{ К/с}$ при начальной температуре продуктов реакции 3000 К и конечной для частиц 450К. При возрастании диаметра частиц Al_2O_3 в 10 раз скорость закалки уменьшится в 30 раз.
- вводятся частицы, которые сначала отнимают тепло, а потом плавятся с образованием полезных продуктов (например, при получении оксидов азота введение фосфора приводит к получению P_2O_5 с образованием исходной смеси для сложных азотно-фосфатных удобрений).

Закалка газов жидкостью. Это простейший и самый неэкономичный способ введения диспергированной струи в холодную жидкость с последовательным барботажем. Скорость закалки не превышает 10^5 К/с .

В барботажном способе из-за малых скоростей движения контактирующих теплоносителей и затруднений в использовании низкопотенциального тепла процесс закалки экономически не эффективен. Более целесообразен ввод мелких частиц диспергированной жидкости в высокотемпературный поток (спутный, встречный или боковой). Минимально возможный диаметр капель воды — 30 мкм.

Например, при закалке ацетилена $T_{газа} = 1800 \text{ К}$, скорость закалки $5 \cdot 10^6 \text{ К/с}$, соотношение расхода воды к газу не менее 0,75 ($\sim 0,42 \text{ м}^3$ воды на 1000 м^3 газа).

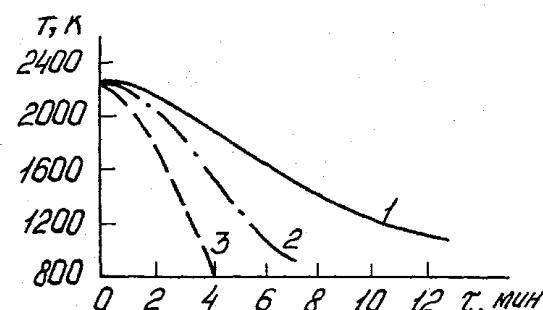


Рис. 2.2.24. Охлаждение продукта (нитрида бора) при различных способах отвода тепла. 1 — излучением, 2 — конвекцией, 3 — закалкой в воде.

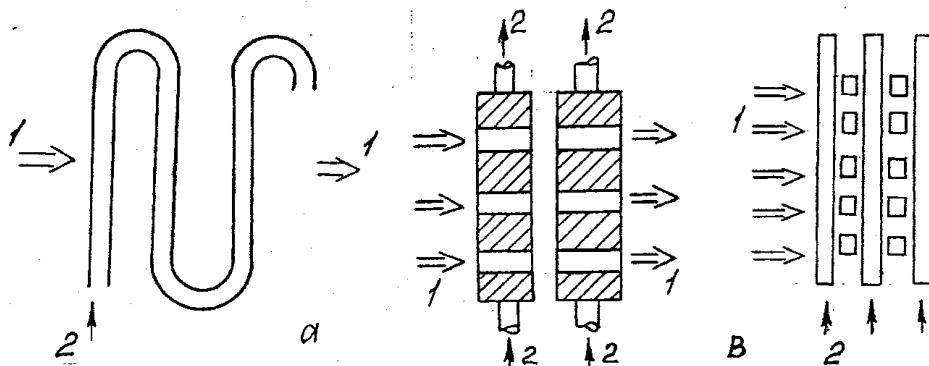


Рис. 2.2.25. Элементы цельнометаллических трубчатых (а), ребристых (в) закалочных устройств, при продольном течении газов в коротких прерывистых каналах. 1 — поток запылённого газа (плазмы); 2 — поток охладителя.

Закалка газовыми струями и закалка в сверхзвуковом потоке. Применяется при недопустимости контакта охлаждающей жидкости с продуктами реакции. В этом случае применяют поток холодных газовых струй с минимальным диаметром, но достаточной дальностью (более радиуса смесительной камеры). Длина закалочной камеры при радиальном вводе не превышает трех калибров. Массовый расход холодного газа определяется из теплового баланса, а скорость закалки — по перепаду температур и средней скорости потока.

Закалка в сверхзвуковом сопле обусловлена переходом тепловой энергии газа в кинетическую при адиабатическом его расширении. Скорость закалки может достигать $10^6 - 10^8 \text{ К/с}$, но требуется больший перепад давлений в сопле и дополнительные затраты энергии на сжатие газа.

Например, при закалке оксидов азота перепад давлений в сопле 2 МПа и температура пирогаза уменьшается от 5000 до 1400 К со скоростью 10^6 К/с .

2.2.6. Разделение продуктов плазмохимического синтеза.

В большинстве случаев из реактора выходит смесь из целевых и побочных продуктов (непрореагировавшее сырье, плазмообразующий газ, закалочный газ или жидкость).

Методы и аппараты для извлечения целевых продуктов не отличаются от используемых в традиционных технологиях.

Для разделения систем газ-твердое наиболее распространены следующие способы:

- разделение под действием сил тяжести;

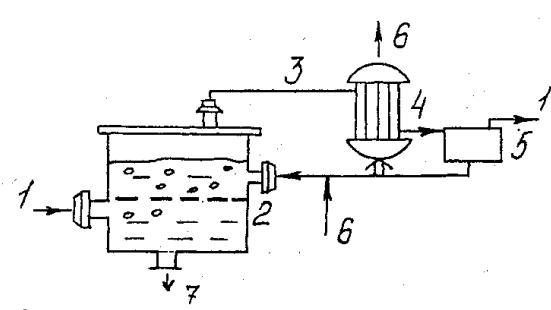


Рис. 2.2.26. Схема установки для закалки плазменной струи путем барботирования. 1 — газовая струя, 2 — распределительная решётка барбатёра, 3 — парогазовая смесь, 4 — конденсатор, 5 — сепаратор, 6 — вода, 7 — слив.

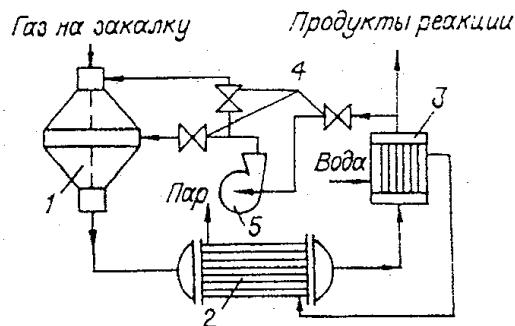


Рис. 2.2.27. Схема закалки плазменной струи с помощью холодных газовых струй. 1 — газ на закалку, 2 — пар, 3 — котёл-утилизатор, 4 — теплообменник, 5 — продукты реакции.

- разделение под действием инерционных сил;
- фильтрование;
- мокрое пылеулавливание;
- разделение под действием электростатических сил.

Выбор способа разделения зависит от размеров частиц, конденсированной фазы и их содержания.

Эффективность определяется либо через степень очистки:

$$\eta = \frac{m_h - m_k}{m_k} \cdot 100\% \quad (2.2.28)$$

где m_h , m_k — масса твердого в газе до и после очистки; либо через минимальный размер частиц при котором $\eta = 100\%$.

Эффективность улавливания может быть увеличена за счет укрупнения частиц путем действия ультразвука, либо совмещением в одном аппарате нескольких способов улавливания.

Разделение под действием инерционных сил. Наиболее употребительный аппарат — циклон (рис. 2.2.30).

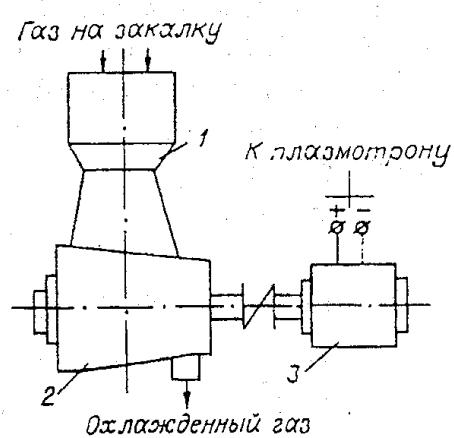


Рис. 2.2.28. Схема закалочного устройства с использованием сопла Лаваля. 1 — газ на закалку, 2 — сопло Лаваля, 3 — газовая турбина, 4 — охлажденный газ.

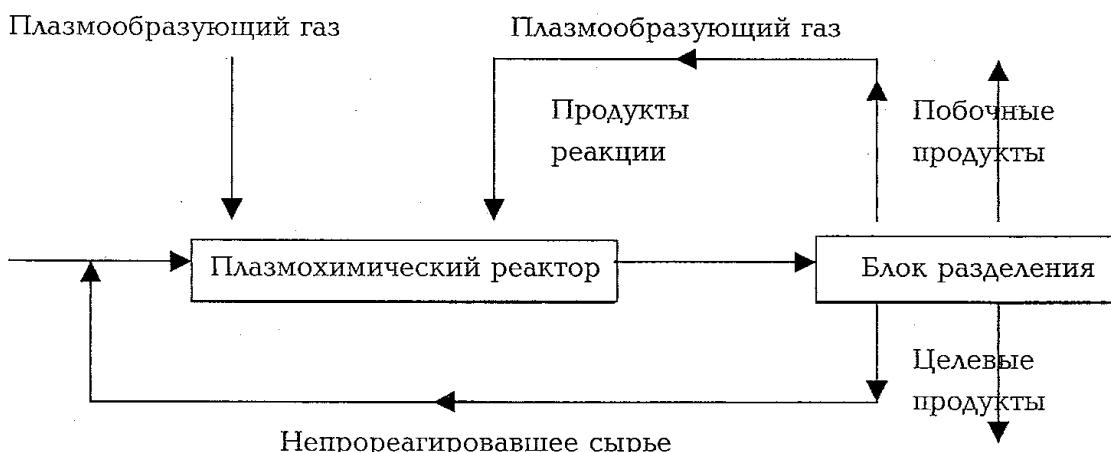


Рис. 2.2.28. Схема совместной работы плазмохимического реактора и блока разделения.

Размер частиц, которые могут отделяться от газа:

$$d_{min} = \left(\frac{9\mu B}{2\pi n \vartheta (\rho_m - \rho_s)} \right)^{0.5} \quad (2.2.29)$$

где d_{min} — минимальный размер частиц; $n = 5 \div 10$ — число оборотов потока газа в циклоне; μ — вязкость газа; B — ширина потока газа; ϑ — его скорость.

Эффективность улавливания (фракционная эффективность) определяется из критического размера частиц, 50%-ов которых задерживаются в циклоне.

Рекомендуемая скорость на входе $\vartheta = 20 \div 30$ м/с. Размеры циклона являются функцией его диаметра: $B = 2.25 \cdot D$; $D_b = 0.5 \cdot D$; $H = 0.5 \cdot D$; $L_u = 2 \cdot D$; $L_k = 2 \cdot D$; $d = 0.25 \cdot D$; $S = 0.125 \cdot D$.

Циклоны из углеродистой стали работают при температуре ≤ 673 К, из жаростойких сталей ≤ 1273 К. Гидравлическое сопротивление циклонов 400-700 Па.

Циклоны эффективны для улавливания частиц диаметром 10-100 мкм. Если частицы склонны к агломерации или их концентрация не выше 0,23 кг/м³, то эффективность 98% достигается для частиц 0,1-2,0 мкм.

Фильтрование. Для улавливания высокодисперсных продуктов плазмохимических реакций наиболее приемлемы фильтры с гибкими и жесткими фильтрующими перегородками (ткани, металлоткань, пористая керамика). Движущая сила процесса фильтрования — разность давлений по обе стороны перегородки. Для обеспечения необходимой скорости процесса требуется превышение разности:

Таблица 2.2.2
Параметры различных методов разделения.

Способ разделения	Размер частиц, мкм	Максимальное содержание частиц в газе, кг/м ³	Степень очистки, %
Разделение под действием сил тяжести	100	не ограничено	30-40
Разделение под действием инерционных сил	10	0,4	70-95
Фильтрование	1	0,02	98-99
Мокрое пылеулавливание	0,5	0,3	95-99
Разделение под действием электростатических сил	0,005	0,05	95-99

$$\Delta P = \Delta P_n + \Delta P_c \quad (2.2.30)$$

где ΔP_n — сопротивление перегородки; ΔP_c — сопротивление слоя пыли. Обычно $\Delta P \approx 1,5 \div 2,5$ кПа; $\Delta P_n = K_c \mu C^* v^2 t$ где μ — вязкость потока; C — концентрация, кг/м³; v — скорость потока; t — время; константа $K_c = 1,5 \div 2$.

Обычно используют рукавные фильтры, в которых скорость фильтрования не превышает $0,007 \div 0,017$ м³/м²·с. Необходимо организовать регенерацию фильтрующей поверхности (встряхиванием или подачей сжатого газа в обратном направлении). Регенерацию проводят как только ΔP достигает $2 \div 2,5$ кПа.

Металлоткани (сетки) делают из коррозионной стали марок X18H9, X18H9T, X17H13M2T, сплава НМЖНЦ-28-2. При температуре до 400°C можно применять стеклоткани (однако они хрупки и не позволяют проводить регенерацию встряхиванием). Типо-размер фильтрующих сеток регламентирован ГОСТ 3187-76.

Керамические фильтрующие стенки устойчивы при температуре ~ 1000 °С. Они выполняются в виде пластин, полых цилиндров и патронов с глухим дном. Общий недостаток пористых фильтров — трудность удаления осадка и очистки фильтра.

В фильтрах комбинированного типа используют как разделение силами инерции, так и непосредственно фильтрование.

Чтобы фильтровальные перегородки не забивались необходимо поддерживать температуру газовых потоков выше точки росы.

Мокрое пылеулавливание. Этот метод используется, когда допускается контакт твердого продукта с жидкостью.

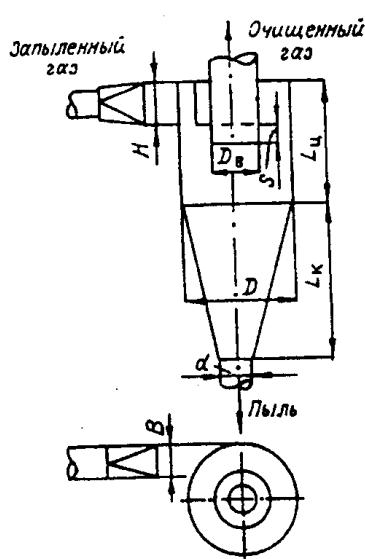


Рис. 2.2.30. Схема циклона.

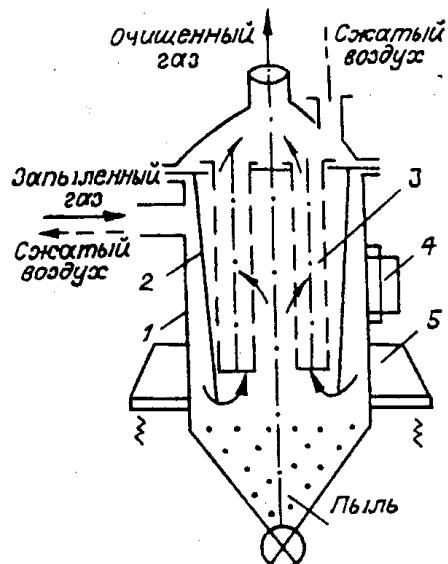


Рис. 2.2.31. Конструкция фильтра комбинированного типа. 1 — запылённый газ, 2 — очищенный газ, 3 — сжатый газ на отдувку фильтра, 4 — фильтр, 5 — вибратор, 6 — пыль.

Преимущества: интенсивное охлаждение продуктов реакции (закалка), высокая степень очистки.

Разделение под действием электростатических сил. Этот метод эффективен при низкой концентрации мелкодисперсной пыли.

Достоинства: высокая эффективность улавливания, возможность выделения сухих продуктов.

Недостатки: высокие капитальные вложения и эксплуатационные расходы, повышенные требования к технике безопасности (высокие напряжения и взрывоопасность пыли).

Физический принцип: запыленный газ проходит пространство между электродами, ионизируется, частицы перемещаются к электродам и налипают на них, а далее после нейтрализации заряда агломерированная пыль ссыпается вниз в бункер.

Степень очистки зависит от проводимости пыли.

Фильтры бывают трубчатые и пластинчатые. Скорость заряженных частиц $60 \div 100$ м/с, скорость газа $0.9 \div 3$ м/с, диаметр осадительного электрода $0.15 \div 0.3$ м, длина $3 \div 4$ м, ширина пластинчатых электродов $0.9 \div 1.8$ м, диаметр коронирующего электрода $1.5 \div 2$ мм. Энергозатраты составляют $0.35 \div 1.0$ кВт на 1000 м³/ч запыленного газа. Рабочая температура фильтров не превышает 425°C , давление 1 МПа. Степень улавливания частиц может быть увеличена путем дополнительного укрупнения (коагуляции), пу-

тем воздействия колебаниями звуковой и ультразвуковой частоты. Интенсивность звука 145÷150 дБ и частоты 2÷50 кГц. Акустическая обработка эффективна до 550°C.

Нейтрализация и утилизация побочных продуктов. При плазмохимической обработке могут появиться экологически вредные продукты (газы, жидкые отходы, пыль). Наиболее опасны: NO, NO₂, N₂O₅, SO₂, SO₃, CO, HCN, C₂H₂, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄.

Радикальное средство борьбы с отходами - безотходные технологии. Иногда это достигается удачным выбором сырья и плазмы. Например, разложение карбонатов металлов в плазме водяного пара – подобные продукты CO₂ и H₂O, которые не токсичны и могут быть повторно использованы. Другой прием – организация рециклов.

Азотная кислота после доупаривания выводится из цикла как товарный продукт, другая часть оксидов азота возвращается в плазмохимический реактор с отработавшими газами.

Методы очистки: механические, сорбционные, химические, термические, биологические и комбинированные.

Механические методы: очистка от дисперсных твердых примесей под действием гравитационных, инерционных, электростатических или сил давления в осадителях, циклонах, фильтрах и электрофильтрах.

Сорбционный метод: поглощение из газовой или жидкой фазы на избирательных твердых или жидких поглотителях.

Химический метод: введение реагентов, дающих с примесями нетоксичные соединения (целесообразен для очистки при концентрациях не более 1-2 г/л для сточных вод и 100 мг/л для газов).

Термические и биологические методы целесообразны для перевода вещества в неактивное состояние (газ, шлак, сплав).

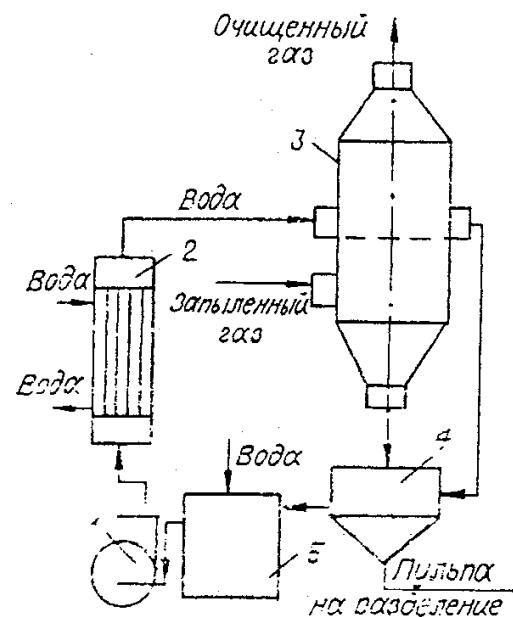


Рис. 2.2.32. Схема установки для мокрого пылеулавливания. 1 – насос, 2 – теплообменник, 3 – мокрый пылеуловитель, 4 – отстойник, 5 – промежуточная емкость.

Таблица 2.2.3
Допустимые концентрации вредных веществ

Вещество	ПДК, мг ² /л	Токсическая концентрация, мг ² /л
Оксиды азота (в пересчете на N ₂ O ₅)	0.005	0.4
CO	0.02	0.2
H ₂ SO ₄ и SO ₃	0.001	0.02
SO ₂	0.01	0.2
Фосфор желтый	0.00003	0.03
Фтористый водород	0.0005	0.1
Фосфористый водород	0.0001	0.3
Хлор	0.0005	0.08
HCl и соляная кислота	0.005	0.1
HCN	0.0003	0.12

2.2.7. Сферилизация и плакирование порошков.

Процесс плазменной сферилизации частиц состоит из стадий:

- плавление и распыление обрабатываемого материала;
- сферилизация расплавленных частиц в потоке горячего газа;
- затвердевание частиц;
- охлаждение и сбор частиц.

Исходные материалы: проволока и порошки (металлов и оксидов).

Распыление проволоки. Нагрев материала и его плавление происходит за счет тепла плазмы. В момент отрыва расплавленной капли на нее действует комплекс сил: механическая сила струи газа, вес расплава, реактивные силы от испарения поверхностных слоев. Капля имеет произвольное очертание. Капля движется вначале в струе газа с температурой выше температуры плавления материала и при этом под действием сил поверхностного натяжения идет округление частиц. Время пребывания в расплавленном состоянии должно быть достаточным для образования сферы:

$$\tau_1 \approx \frac{h\mu}{\sigma} \quad (2.2.31)$$

где h — характерный размер частицы; μ — вязкость расплава; σ — коэффициент поверхностного натяжения. Например: для $h = 10^{-2}$ см; $\mu = 10^{-2}$ пз; $\sigma = 10^2$ дин/см; $\tau_1 = 10^{-6}$ с.

Приближенное время свободного остывания частиц:

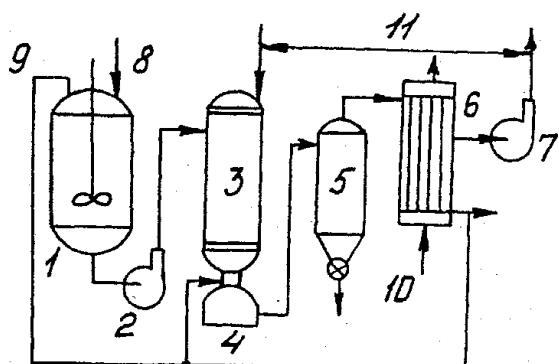


Рис. 2.2.33. Схема с рециркулом по газовой и жидкой фазам для термолиза нитратов. 1 — реактор для растворения жидких солей; 2 — насос; 3 — плазмохимический реактор; 4 — закалочное устройство; 5 — фильтр; 6 — конденсатор; 7 — компрессор, 8 — воздух, 9 — соли, 10 — вода, 11 — воздух + NO_x.

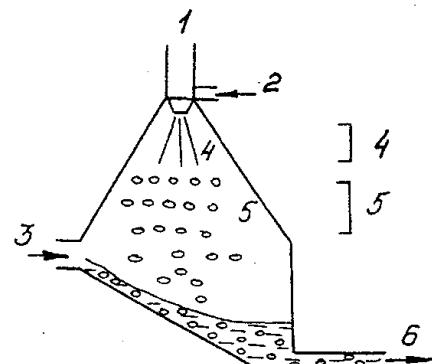


Рис. 2.2.34. Схема установки для сфероидизации порошков в потоке плазмы дугового плазмотрона. 1 — дуговой плазмотрон, 2 — подача сырья, 3 — вода, 4 — зона плавления и распыления, 5 — зона округления частиц, 6 — шлам.

$$\tau_f \approx \frac{h^2}{a} \quad (2.2.32)$$

где a — температуропроводность. Например: при $h = 10^{-2}$ см; $a = 0,1$ см²/с; $\tau_f \approx 10^{-6}$ с.

Затвердевание частиц начинается на расстоянии 50-100 мм от головки плазматрона и заканчивается на расстоянии 150-200 мм.

Лучшей сфероидизируемостью C_ϕ обладают вещества с высокими значениями поверхностного натяжения σ и малой вязкостью μ . Общее представление о влиянии факторов дают значения максимального размера сфероидизированных частиц (табл. 2.2.4).

Для металлов существенна роль теплопроводности (с ее уменьшением снижается d_{max}). Так как с уменьшением размера частиц увеличивается внутреннее давление (ур. Лапласа $P = 2\sigma/r$), то это приводит к высокой механической прочности.

Процесс сфероидизации характеризуется выходом сфер, выраженным в процентах от общего числа частиц.

Наилучшие результаты обеспечиваются при минимальных расходах газа и таких его скоростях, при которых обрабатываемый материал проходит через центральный участок струи, что достигается выбором геометрических параметров устройств для транспортировки и ввода порошка в плазменный поток. Рекомендуется увеличивать температуру плазмы, т.е. нужны максимальные

токовые нагрузки плазмотрона. Увеличение загруженности порошком потока выше критического ($\geq 3\%$) приводит к резкому падению процента сфероидизации.

Плакирование порошков. Одновременный нагрев в плазме частиц (гранул) основного материала и испарение в ней металлического порошка с последующим осаждением паров металла на расплавленных или нагретых до высокой температуры гранулах в зоне конденсации обеспечивают получение порошков с металлическими оболочками. В такой системе может протекать как гомогенная, так и гетерогенная конденсация пара металла.

Гомогенная конденсация происходит на флуктуациях плотности зародышей паровой фазы и менее вероятна. Температурные условия процесса представлены на рис. 2.2.34.

Условия, обеспечивающие протекание направленной гетерогенной конденсации покрытий, соблюдаются, пока давление пара P_v в струе превышает давление насыщенных паров металла P_s , соответствующее температуре поверхности расплавленных гранул.

Процесс металлизации выражается системой уравнений:

$$\begin{aligned} r_2 &= \frac{I_v}{\rho_c}; \\ P_v &= P_v^0 - \frac{4}{3} \pi (r_2^3 - R_2^3) \frac{PT_c v N_2}{\mu}; \\ I_v &= \frac{D_v P \mu_1}{\delta R T_c} \ln \frac{P - P_s}{P - P_v} \end{aligned} \quad (2.2.33)$$

Таблица 2.2.4.
Факторы влияющие на сфероидизацию

Материал λ , кал/см·с·град	T_{pa} , °C	s , Дж/см 2 ·10 $^{-7}$	d_{max} , мкм
W	0,298	3410	90
Mo	0,266	2610	80
Re	0,170	3180	70
Ta	0,171	2996	70
W-Re	0,139	3057	-
Al_2O_3	0,0138	2200	-
ZnO_2	0,005	2900	-
TiC	0,04	3140	3020
Cr_3C_2	0,045	1895	-

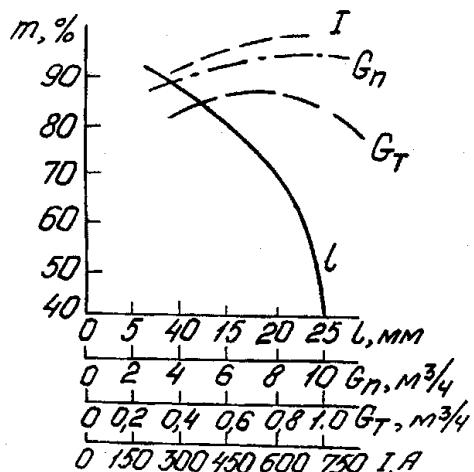


Рис. 2.2.33. Зависимость выхода сфер вольфрама, получаемых с помощью дугового плазмотрона, от места ввода порошка от среза плазмотрона l , тока дуги I , расхода плазмообразующего газа G_n и транспортирующего газа G_m .

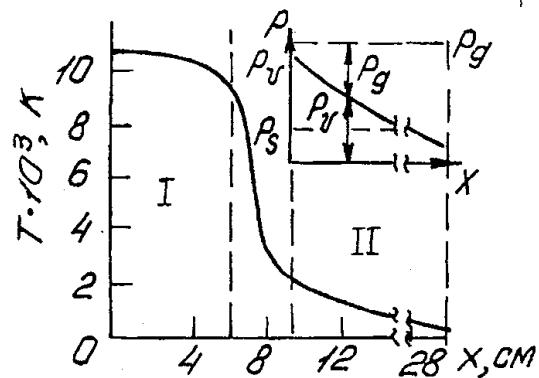


Рис. 2.2.34. Изменение температуры плазмы вдоль струи и распределение давлений в зоне конденсации: P_g — давление газа; P_v — давление пара; P_s — давление насыщенного пара.

где $r^2 = R^2 + h(t)$; $h(t)$ — толщина покрытия; $P = P_v + P_g$; P_v^0 — давление пара на начальном участке конденсации. Коэффициент диф-

фузии пара: $D_v = \frac{1}{4I_v} \left(\frac{8KT}{\pi\mu} \right)^{\frac{1}{2}}$; δ — толщина пограничного слоя; R_2

— радиус частицы; γ_1 — удельный вес металлических частиц; R — универсальная газовая постоянная; T_c — температура в зоне конденсации; N — число неметаллических частиц; m_1 — молекулярная масса металла; P_s — давление насыщенного пара при T_2 ; I_v — поток вещества; M — масса атома металла; P_v — давление пара; t — время нахождения частицы в зоне конденсации.

Плазменное плакирование порошка обеспечивает высокую адгезию покрытия, что важно для последующего изготовления композитов (например, $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ni}$).

Процесс плазменной металлизации можно регулировать варьированием дисперсности основной компоненты, концентрацией металлической компоненты и созданием соответствующей (по химическому составу и теплофизическими параметрам) газовой атмосферы в плазменном потоке.

Частицы приняты сферическими, равномерно распределенными по объему, движущимися вниз. Температура стенки реактора

постоянна. Допускается испарение капли ниже температуры кипения. Тогда испарение лимитируется диффузией молекул пара от поверхности капли и сопровождается сферически симметричным потоком пара с плотностью:

$$j = \frac{Nu_g D_n \rho_0}{2R_2} \lg \left(\frac{1 - r_g}{1 - r_n} \right) \quad (2.2.34)$$

где Nu_g — диффузионное число Нуссельта; D_n — коэффициент диффузии паров; r_g , r_n — объемные доли паров в газовой области и вблизи поверхности (насыщенный пар).

При температуре капли, равной температуре кипения, интенсивность испарения определяется количеством тепла, подводимого к капле в единицу времени:

$$j = \frac{Q_{P_i}}{LS_{P_i}} \quad (2.2.35)$$

где L — удельная теплота испарения материала.

Некоторые значения коэффициентов диффузии в азотной плазме: $D_{N_2-Ti} = 0.40223 \cdot 10^{-4} T^{3/2}$, см/с; $D_{N_2-Al} = 0.48796 \cdot 10^{-4} T^{3/2}$, см/с; $D_{N_2-Si} = 0.53339 \cdot 10^{-4} T^{3/2}$, см/с.

Коэффициент межфазного теплообмена:

$$\alpha = \frac{Nu_m \lambda_y}{2R_2} \quad (2.2.36)$$

Для реактора $\varnothing 5$ см, с температурой стенок 500К, давлением в системе 10^5 Па, начальной температурой частиц 298К, начальная скорость частиц 1,4 м/с, расход азота 18 г/с (высокочастотный индукционный плазмотрон). Начальная температура плазмы 5000-6000К (плазменный реактор мощностью 150 кВт). Проведены расчеты для частиц 10, 25, 50 мкм при расходах 1,8; 3,6; 4,5 г/с.

Результаты расчетов показывают, что при определенных сочетаниях режимных параметров температура частиц быстро (за несколько миллисекунд) приближается к температуре кипения, затем из-за испарения начинает плавно снижаться (рис.2.2.37).

Повышение температуры плазмы приводит к сокращению времени нагрева частиц до температуры кипения до долей миллисекунды. В результате испарения при нагреве однородное распределение не успевает реализоваться и мы имеем режим "выкипания" примесей с поверхности.

Параметрами, существенно влияющими на скорость испарения, являются начальный размер частиц и расход сырья. При

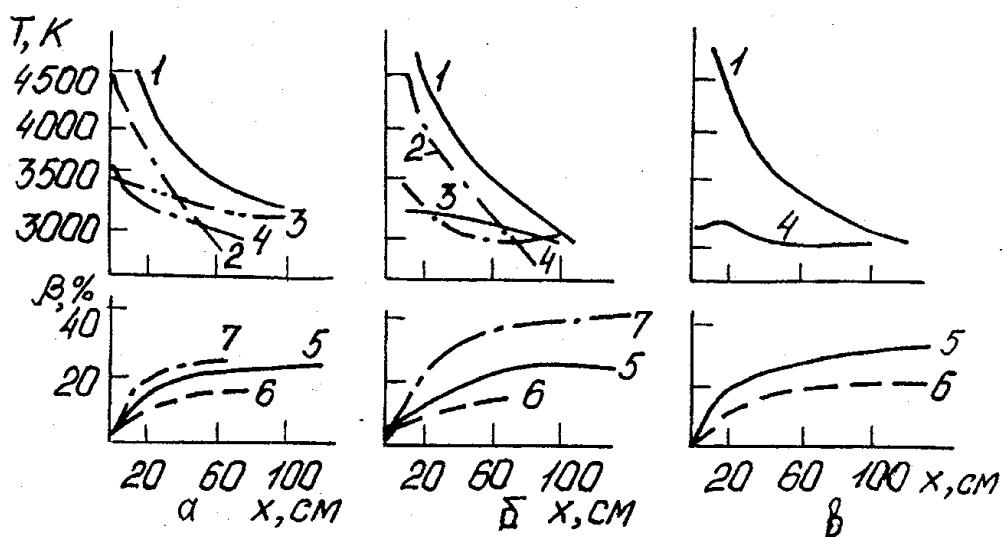


Рис. 2.2.37. Результаты расчетов распределения температуры плазмы T_n , частиц T_u и степени испарения β вдоль плазменной струи. а) расход $Ti = 4,5$ г/сек; б) расход $Si = 1,8$ г/сек; в) расход $Al = 3,6$ г/с. $T_n = 5600$ (1, 3), 5300 (2); частицы 50 мкм (5, 6), 25 мкм (7). 6 — расчет в предположении отсутствия испарения частиц ниже $T_{кип}$.

высоком расходе частиц сырья температура газа резко снижается до температуры кипения и приток тепла к частице сокращается.

Влияние конструкции плазмотрона на технологические особенности процесса сфероидизации.

Плазмотрон с короткой дугой. Дисперсный порошок подается непосредственно под срез плазмотрона. Плазмообразующие газы — Ar, Ar+N₂, Ar+H₂. Мощность 3-50 кВт. Используется для напыления и сфероидизации веществ с температурой плавления менее 1000°C и при значительном размере частиц (~2-3 мм).

Плазмотрон с длинной дугой. Протяженная дуга за счет межэлектродных вставок. Благодаря фиксированной длине дуги работа идет на восходящей ветви вольт-амперной характеристики без включения балластных сопротивлений (к.п.д. до 75%). Зона взаимодействия с дисперсными частицами увеличена. Используется для сфероидизации или испарения материалов сравнительно узкой дисперсности (~500 мкм), для восстановления, нитрирования или напыления. Подача материала производится и за зоной разряда и в дуговой канал (необходимо следить за конденсацией). Если дуга вакуумная, то плазменная струя становится ламинарной. Частицы получают энергию на всем ее протяжении, что необходимо для получения порошков заданной фазовой структуры.

Плазмотрон с расширяющейся струей. Магнитное поле, создаваемое соленоидом, превращает плазменную струю в расши-

ряющуюся с хорошим перемешиванием. Используется для сфероидизации тугоплавких материалов.

Плазмотрон с МГД-объемным разрядом. В этом случае используется двухступенчатый плазмотрон. На 1-ой ступени генерируется плазменная струя, которая является плазменным катодом 2-ой ступени. 2-ая ступень работает на низковольтном разряде, т.к. анодное пространство заполнено проводящим газом. При этом магнитные и электрические поля скрещены, что вызывает силы Лоренца, которые создают МГД-вращение вокруг газового катода. Размер зоны расширенного разряда составляет более 10 диаметров газового канала (более 200 мм).

Плазмотроны используются для обработки тугоплавких трудноиспаряемых оксидов в восстановительной или нейтральной атмосфере. Сырье должно быть монодисперсным.

Плазмотроны аэрофонташного типа с объемным разрядом. Данная конструкция предназначена для обработки полидисперсных материалов.

Эксперименты показывают, что для наиболее тугоплавких материалов (W, Mo) жидкие капли встречаются на расстоянии до 400 мм от места ввода сырья, окончательное затвердевание – до 700 мм.

Высокие температурные градиенты в капле вызывают сложное напряженное состояние в закристаллизовавшейся сфере.

Сфероидизированные порошки используются в ультрапористых фильтрах, катодах электровакуумных приборов, упрочненных сплавах, наполнителях пластмасс, пигментах для красителей, компонентах топлив, пропантах. В качестве примера рассмотрим результаты сфероидизации порошков Al_2O_3 и SiO_2 в плазме высокочастотного разряда.

Обработка Al_2O_3 в ВЧ-разряде. В этом случае в факел ВЧ-разряда вдувается в потоке транспортного газа порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером частиц 63-100 мкм. Выход сфероидизированной фракции зависит от количества подаваемого порошка (рис. 2.2.39).

Обработка SiO_2 в ВЧ-разряде. С помощью обработки кварцевого песка в потоке ВЧ-индукционной плазмы можно получать сфероидизированные частицы для изготовления кварцевой керамики. Параметры процесса гранулометрии сфер приведены на рис. 2.2.40.

2.2.8. Конденсация УДП в плазменном потоке

Кинетика начальной стадии объемной конденсации паров после выхода плазменной струи для одномерного течения смеси пара

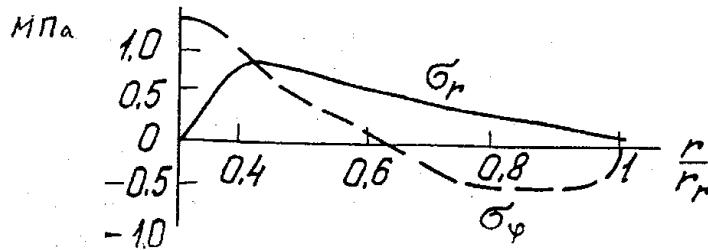


Рис. 2.2.38. Распределение радиальных и окружных напряжений в микросфере ZrO_2 .

и неконденсирующегося плазмообразующего газа описывается системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{d\Omega_0}{dx} &= AI; \quad \frac{d\Omega_1}{dx} = \frac{r}{v} \Omega_0 + r_e \frac{d\Omega_0}{dx}; \\ \frac{d\Omega_2}{dx} &= 2 \frac{r}{v} \Omega_1 + r_e^2 \frac{d\Omega_0}{dx}; \\ \frac{dC_k}{dx} &= \frac{4\pi\rho_i}{3Q} \left(3 \frac{r}{v} \Omega_2 + r_e^3 \frac{d\Omega_0}{dx} \right) \end{aligned} \quad (2.2.37)$$

где A — площадь поперечного сечения струи или канала реактора; x — координата вдоль оси струи; v — скорость потока и капель; Q — массовый расход; C_k — массовая доля конденсата; r_i — плотность конденсата; r' — скорость роста капли; ρ — плотность потока; r_e — критический радиус капли; I — скорость нуклеации; Ω_n — n -ый момент функции распределения капель по размерам:

$$\Omega_n = \int_{r_e}^x \frac{f(r)}{\rho} r^n dr.$$

Решение этой системы уравнений позволяет определить:

- распределение вдоль оси массовой доли конденсата (концентрация капель):

$$n_k = \frac{\Omega_0}{Av} = \left[\frac{1}{n_k^0} + \frac{K}{v} (x - x_0) \right]^{-1} \quad (2.2.38)$$

- средний размер капель:

$$\bar{r} = \frac{\Omega_1}{\Omega_0} \quad (2.2.39)$$

- расстояние на котором концентрация капель снижается в m раз:

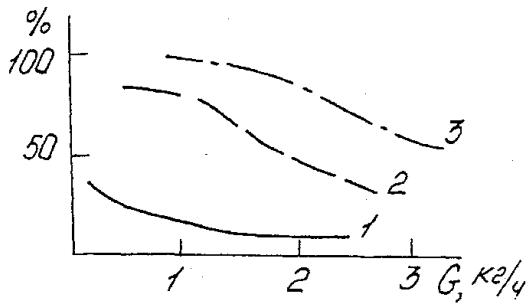


Рис. 2.3.39. Зависимость фракционного состава сфероидизированного порошка Al_2O_3 от производительности при мощности ВЧ-разряда 8 кВт и расходе плазмообразующего газа (50% O_2 + 50% Ar) – 2,7 $\text{m}^3/\text{час}$. (1 – фракция $< 6 \text{ мкм}$; 2 – фракция 40-63 мкм; 3 – фракция 63-100 мкм).

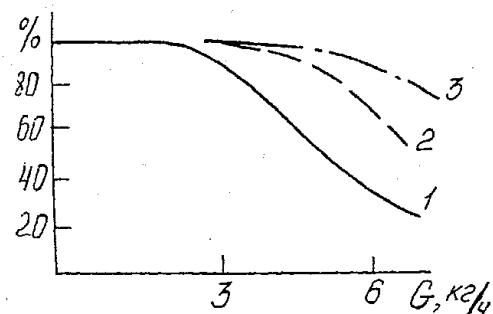


Рис. 2.2.40. Выход сфер кварца. Мощность в разряде 42 кВт, расход плазмообразующего воздуха ($\text{N}_2 + \text{O}_2$) – 10 $\text{m}^3/\text{ч}$ для различных фракций кварцевого песка (1 – 100÷400 мкм; 2 – 200÷400 мкм; 3 – 10÷200 мкм). Максимальная производительность 6 кг/ч.

$$L_m = X_m - X_0 = (m - 1) \frac{v}{Kn_k^0} \quad (2.2.40)$$

где n_k^0 – концентрация капель при $x=x_0$; K – константа Броуновской коагуляции.

Например, для $n=150 \text{ м/с}$; $n_k^0 = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$; $K=5 \cdot 10^{-10}$; $m=10$; $L_m=90 \text{ мм}$. Т.е. длина зоны коагуляции значительно превышает длину зоны нуклеации.

Существует другой способ расчета среднего размера частиц:

$$\bar{r} = 2.7 R \Theta^{2/3} \quad (2.2.41)$$

$$\text{где } \Theta = 2 \left(\frac{6KRT}{\rho_i} \right)^{1/2} n_k^0 \left(\frac{(1 + avt_{kp})^{3/2} - 1}{3av} \right); \quad R \text{ – радиус мономера; } Q$$

– безразмерное время коагуляции; K – постоянная Больцмана.

Эмпирический закон изменения температуры газа вдоль аксиальной координаты при известной мощности плазмотрона можно представить:

$$T(x) = T_0 \exp(-ax) \quad (2.2.41)$$

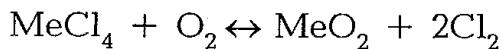
где x – координата по оси; T_0 – начальная температура плазмы; a – эмпирический коэффициент.

В таблице 2.2.5 и на рис. 2.2.40 представлены результаты расчета испарения титана в плазме ВЧИ-разряда.

2.3. Плазмохимическая технология порошков оксидов

Порошки простых и сложных оксидов находят широкое применение в керамике (технической, конструкционной и функциональной), в производстве катализаторов, ферритов, сорбентов, наполнителей и т.д. Для их плазмохимического получения используются дуговые и ВЧ-плазмотроны. Дуговые плазмотроны применяют для получения оксидов из металла расходуемого электрода. Индукционные плазмотроны обладают неоспоримыми преимуществами: при более низкой мощности и производительности они более гибки в эксплуатации и дают более качественную продукцию.

Порошкообразные высококипящие оксиды металлов получают в плазме ВЧ-разряда либо высокотемпературным испарением твердой оксидной шихты с последующей конденсацией, либо окислением паров солей (чаще галогенидов) или металлов в кислородсодержащей плазменной струе по реакции:



Проведение этой реакции возможно тремя способами (рис. 2.2.1).

Способ 1. Высокотемпературная обработка плазмой аргона или гелия паров хлоридов. В реакционной трубке при введении холодного окислителя процесс идет с высокой скоростью. Пары реагента значительно разбавлены инертным газом. Получаются порошки размером <0,05 мкм.

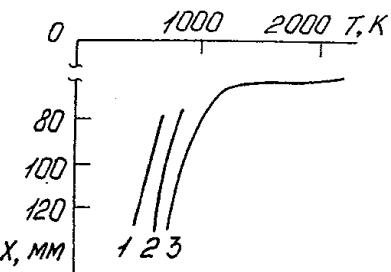


Рис. 2.2.41. Изменение температуры по оси плазменной струи дугового плазмотрона, кривые 1, 2, 3 — для точек на расстоянии 0, 5 и 10 мм от оси, соответственно.

Таблица 2.2.5.

Параметры, достижения полного и максимального испарения титана в плазменном реакторе мощностью 1 МВт

Расход Ti, г/с	Время, мс	Расстояние от нач. сечения реактора, см	α	T_d , К	Уд.энергозатраты на сырье, МДж/кг
10	3,0	12,3	100	4444	100
15	5,0	20,8	100	4122	66,6
20	13,4	53,9	97,9	3600	50

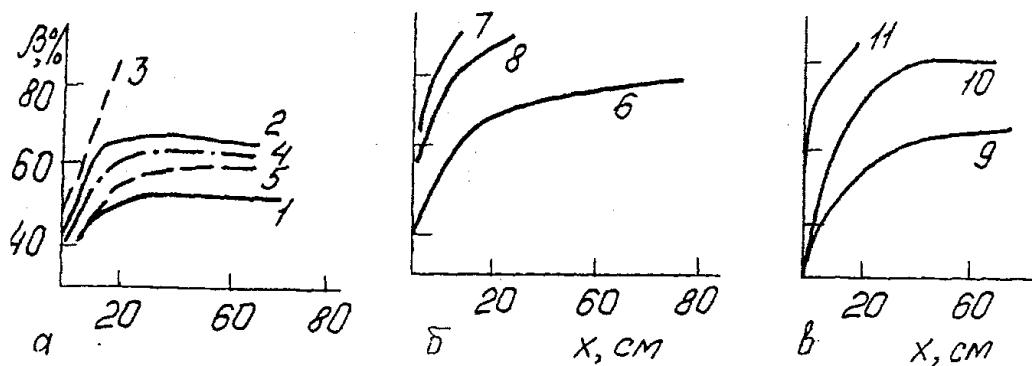


Рис. 2.2.42. Изменение степени испарения β частиц в потоке азотной плазмы. а) Ti, 4,5 г/с (1-3), 3,6 (4), 1,8 (5); частицы 50 мкм (1, 4, 5), 25 мкм (2), 10 мкм (3); б) Si, 1,8 г/с; частицы 50 мкм (6), 25 мкм(7), 10 мкм (8); в) Al, 3,6 г/с частицы 50 мкм (9), 25 мкм (10), 10 мкм (11).

Способ 2. Нагрев в плазмохимическом реакторе окислителя инертным газом. Этот процесс с энергетической точки зрения невыгоден. Рациональнее нагревать непосредственно окислителем.

Способ 3. Одновременный нагрев галогенида и окислителя в плазмотроне. Такой способ неудобен и сложен конструктивно. Параллельный нагрев очень эффективен, но требует использования двух плазмотронов, что неэкономично.

Ввод реагента в зону разряда нарушает устойчивость ВЧ-разряда и приводит к быстрому загрязнению стенок камеры. Рационально вводить сырье в плазменный поток под углом 40-120°. Способ встречной подачи сырья неприемлем, если предъявляются жесткие требования к распределению дисперсности порошка.

Синтез TiO_2 . В этом случае процесс проходит в системе Ti-Cl-O-N и для выбора режима работы реактора необходимо рассмотреть C-T диаграмму этой системы.

При стехиометрическом соотношении титана и кислорода конденсированная фаза представляет собой TiO_2 в форме рутила (95%), остальное – анатаз. С ростом температуры концентрация рутила падает до 70% при 1500К.

Оптимальные температуры окисления $TiCl_4$ находятся в интервале $1000 \leq T \leq 1500$ К. Введение избыточного против стехиометрического количества кислорода приводит к незначительному увеличению выхода конденсированного продукта и увеличения выхода рутила.

Из трех вариантов нагрева для промышленного синтеза оксидов из хлоридов предпочтителен разогрев в плазмотроне окисли-

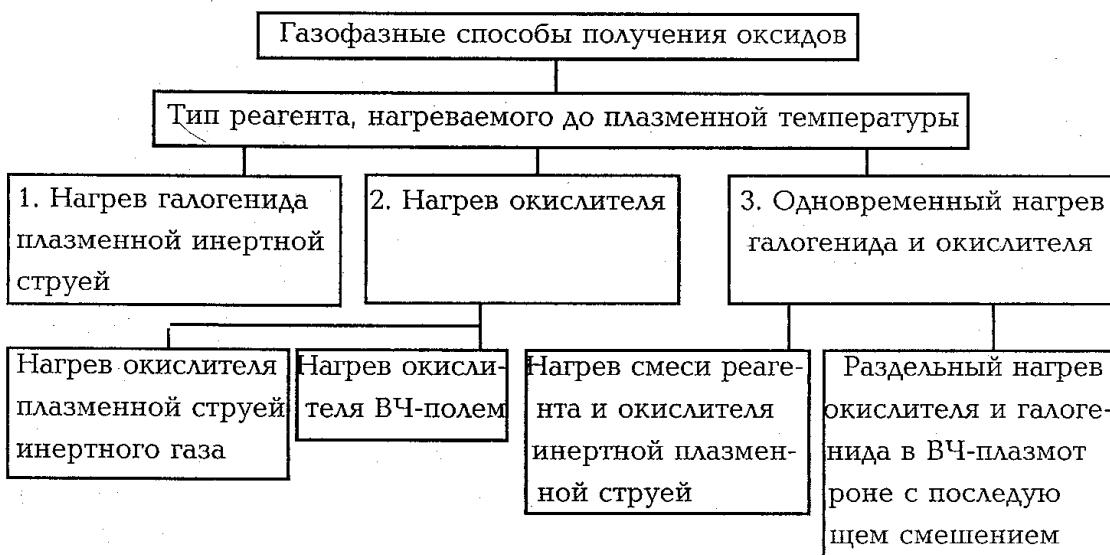


Рис. 2.3.1. Газофазные способы получения оксидов.

теля с последующим введением в поток плазмы холодного галогенида.

Установка для проведения такого процесса работает следующим образом. Хлорид металла из питателя 13 поступает в испаритель 12, откуда выносится потоком транспортирующего газа (аргона) в перегреватель 10 и по трубке 7 в реактор 3 через сопло 8 диаметром 3-4 мм. В нижней части реактора образуется аэрозоль оксида, который поступает в полый водоохлаждаемый металлический конденсатор 2 и далее в рукавный фильтр из стеклоткани 14, где происходит улавливание основного количества продукта (меньшая часть оседает в конденсаторе). Вспомогательное оборудование установки: 1 – ротаметр, 4 – факел плазмы, 5 – индуктор, 6 – газораспределительная головка, 9 – термопара.

Температура в центральной области плазменного факела достигает 5000-9000К. Чтобы получить порошки заданного гранулометрического состава необходимо поддерживать на постоянном уровне следующие технологические параметры:

- степень разбавления паров хлорида газом-носителем;
- соотношение между скоростями потоков и мощностью.

Увеличение расхода транспортирующего газа способствует повышению дисперсности продукта, чрезмерное уменьшение – агрегированию частичек и уменьшению однородности.

Для полной конверсии $TiCl_4$ необходим избыток 20-60% кислорода сверх стехиометрии. Большое влияние на дисперсность порошков играет режим смешения: диаметр отверстия для ввода

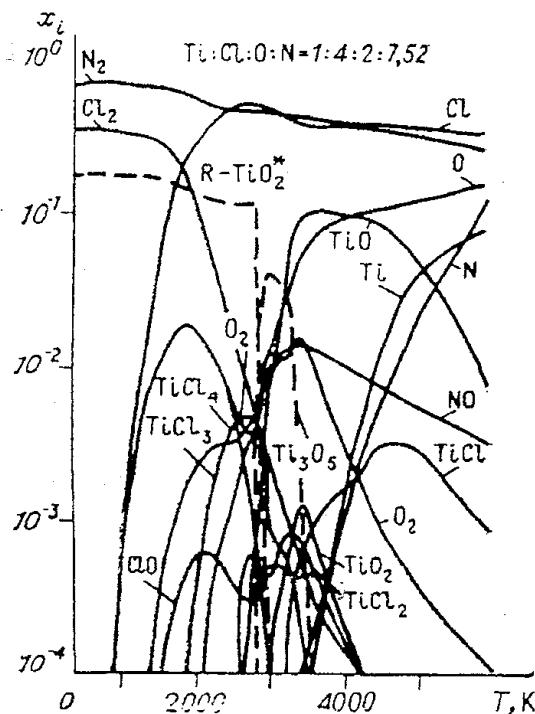


Рис. 2.3.2. Равновесный состав газовой фазы в системе Ti-Cl-O-N при $P=0,1$ МПа.

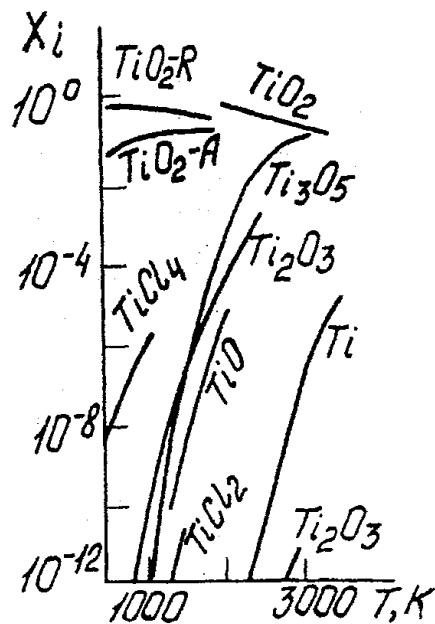


Рис. 2.3.3. Равновесный состав конденсированной фазы при конверсии $TiCl_4$.

хлорида и скоростной напор. Для числа $Re \approx 9 \cdot 10^3$ в сопле средний диаметр частиц порошка TiO_2 составляет 0,09 мкм; при числе $Re \approx 7,3 \cdot 10^3$ средний диаметр частиц уменьшается до 0,06 мкм.

Соотношение скоростных напоров: $q = (r_2 \cdot V_2^2) / (r_1 \cdot V_1^2)$ (2 — холодный газ — хлорид, 1 — горячий, r — кислородная плазма) должна быть в интервале $0,123 < q < 0,149$. Лучшие результаты получают в интервале $0,135...0,149$.

Время перемешивания оказывает влияние на размер частиц порошка при $\tau < 4 \cdot 10^{-3}$ с. В этом случае размер частичек составлял $\approx 0,08$ мкм.

Порошки, синтезированные при малой турбулентности, отличаются большой крупностью и неоднородностью. В интервале параметров ($T_{nm} = 2000-8000$ К, $V_{nm} = 4-8$ м/с, $T_{TiCl_4} = 723-923$ К и $V_{TiCl_4} = 0,7-6,0$ м/с), целевым продуктом является TiO_2 со структурой анатаза с размером частиц менее 1 мкм. Удельные энергозатраты составляют 2-3 кВт/кг. При конверсии хлорида титана в присутствии водяного пара выход рутила достигает 100%.

Технологические схемы синтеза оксидов Si, Al, Zr, Fe и т.п. из хлоридов аналогичны. Хлориды используются как исходное сырье.

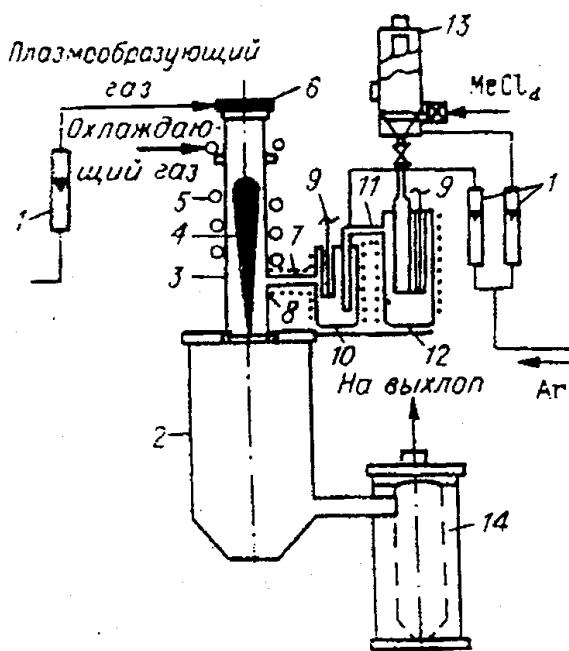


Рис. 2.3.4. Схема установки для получения оксидов из легколетучих соединений.

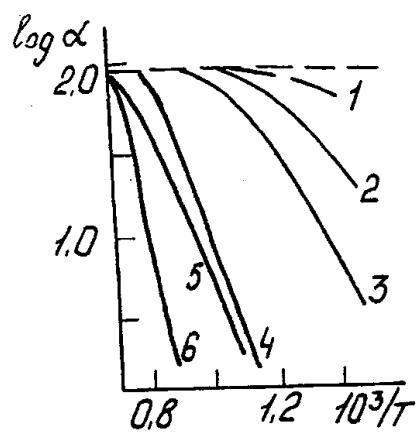


Рис. 2.3.5. Зависимость степени конверсии хлоридов в оксиды от температуры.

рье чаще для синтеза порошков чистых оксидов. При синтезе сложных оксидов очень трудно получить однородные по составу порошки, т.к. трудно добиться одновременной конденсации оксидов разных элементов. Для этих целей более предпочтителен термолиз растворов солей, карбоксильных или металлоорганических соединений, или суспензий.

Синтез ZrO_2 . Получение ZrO_2 возможно по следующим вариантам:

1. При взаимодействии водного раствора нитрата циркония с азотно-кислородной плазмой;
2. При взаимодействии водного раствора оксихлорида циркония с азотно-кислородной плазмой;
3. При взаимодействии водной суспензии гидрооксида циркония с азотно-кислородной плазмой;
4. При взаимодействии дигидрата сульфата циркония с азотно-кислородной плазмой;
5. При терморазложении руд и минералов в виде тонкоизмельченных порошков в аргоновой плазме;
6. При испарении с последующей конденсацией порошкообразных оксидов;
7. При окислении (горении) порошкообразного металла.

Широкое практическое применение нашли 1-й, 3-й, 6-й варианты технологии.

Как видно из рис. 2.3.6 при температуре ниже 3600К в конденсированной фазе имеется только один оксид циркония. Изменение концентрации исходных растворов нитрита или гидрооксида циркония увеличивает содержание целевого продукта, но не приводит к существенному изменению состава и характера газовой фазы. Применение гидрооксида циркония упрощает процесс, т.к. позволяет избавиться от оксидов азота.

Энергетические затраты на единицу целевого продукта вычисляются из балансового соотношения для полной энталпии равновесного состава смеси:

$$I_{cm}^T q_{cm} = I_{N_2+O_2}^{T1} + I_{Zr}^{T2} + I_{H_2O}^{T2} + q_{H_2O} \quad (2.3.1)$$

где I_{cm}^T – расчетная полная энталпия смеси равновесного состава при температуре $T1$; $I_{N_2+O_2}^{T1}$ – расчетная полная энталпия азотно-кислородной смеси при температуре $T1$; I_{Zr}^{T2} – полная энталпия соединения циркония; $I_{H_2O}^{T2}$ – полная энталпия водной составляющей сырьевого раствора; g_i – массовые доли компонентов.

С увеличением концентрации цирконийсодержащих растворов и содержания кислорода в системе удельные энергозатраты снижаются.

К плазмохимическому реактору применяются следующие требования: способность эффективно передавать тепловую энергию плазмы материалу, продолжительность контакта, необходимое соотношение теплоносителя и обрабатываемого сырья, распределение сырья по сечению реактора, энергетический к.п.д.

Наиболее полно этим требованиям удовлетворяют плазмохимические реакторы проточного типа на основе многоструйной камеры смешения с радиальной подачей капельно-жидкого сырья с подачей струй под некоторым углом относительно плазменной струи.

Степень улавливания конденсированных продуктов в таких установках ~90%. Концентрация оксидов азота в отходящих из реактора газах составляет 2-6 об.%.

Частички ZrO_2 , полученные по варианту 1, имеют форму пустотелых шаровидных частиц. В результате их дробления образуются пластинки неправильной формы. Порошки ZrO_2 из раствора дигидрата дисульфата циркония представляют собой пластиники неправильной формы толщиной 0,05-0,10 мкм. Частички из суспензии основного карбоната циркония имеют более правильную форму (фактор формы ≈1), со средним размером 1-3 мкм.

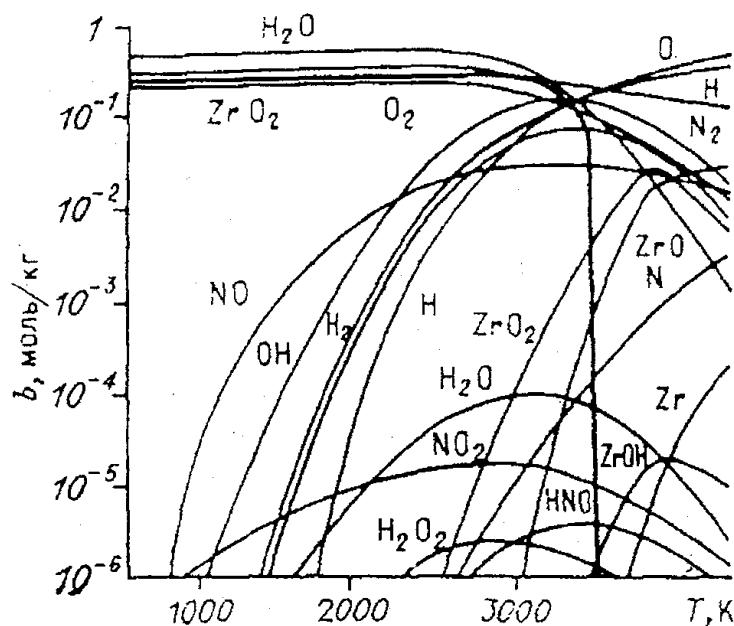


Рис. 2.3.6. Равновесный состав системы Zr-O-N-H в зависимости от температуры при $P=0.1 \text{ МПа}$ (используется в вариантах 1 и 3).

Образующийся плазмохимический ZrO_2 содержит тетрагональную и моноклинную фазы (их соотношение определяется концентрацией исходного раствора, а также среднемассовой температурой в плазмохимическом реакторе). В зависимости от состава исходного сырья температура перехода тетрагональная \rightarrow моноклинная фаза ZrO_2 составляет 1120 К (из нитрата цирконила), 1070 К (из основного карбоната), 1020 К (из гидрооксида циркония). Разная устойчивость обусловлена разной дефектностью кристаллических модификаций ZrO_2 (тетрагональная модификация).

Для получения монофазных порошков ZrO_2 кубической структуры в исходный раствор вводится стабилизатор Y_2O_3 (или $\text{Y}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) в количестве от 1 до 10 мол.%. Полученный плазмохимический порошок обрабатывают в течение 30-60 мин при температуре 1170К для перевода метастабильных модификаций в кубическую фазу.

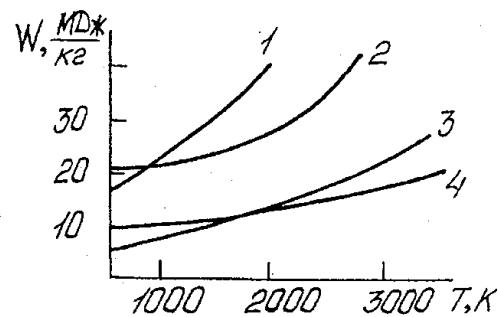


Рис. 2.3.7. Зависимость энергозатрат на получение 1 кг ZrO_2 из нитрата цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ от температуры при различной концентрации его в растворе: 1 – 15%; 2 – 25%; 3 – 35%; 4 – 46%.

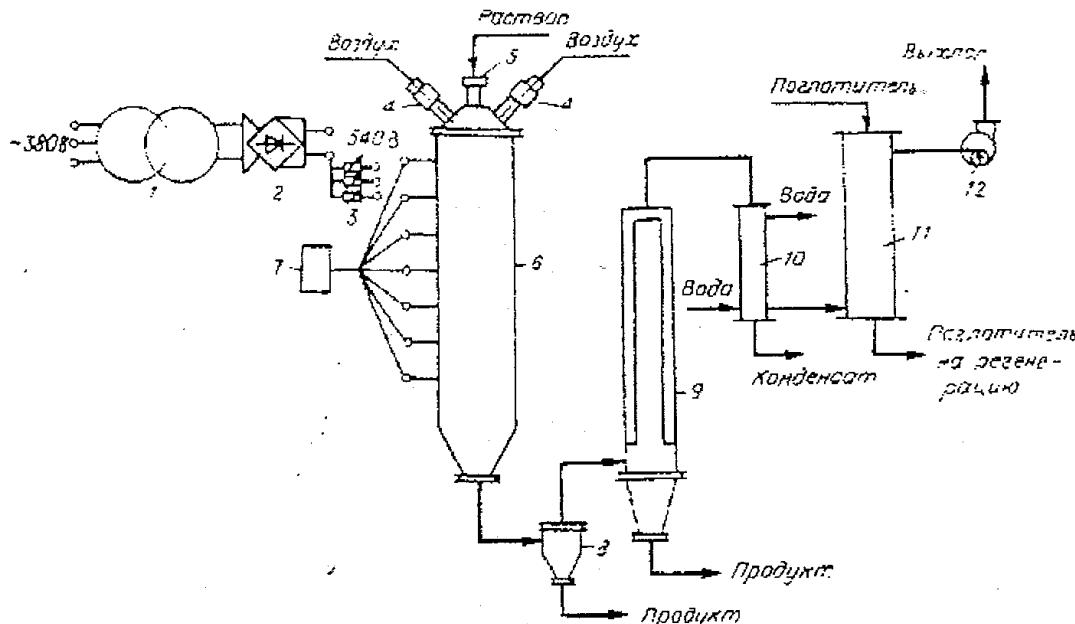


Рис. 2.3.8. Схема плазмохимической установки для получения порошков оксидов термолизом водных растворов солей. 1, 2 – блок питания; 3 – балластные сопротивления; 4 – плазмотроны; 5 – форсунка; 6 – плазмохимический реактор; 7 – контрольно-измерительная система; 8 – циклон; 9 – фильтр; 10 – конденсатор-холодильник; 11 – поглотительная колонна; 12 – вентилятор.

Способ получения ZrO_2 терморазложением циркона ("йонарк-процесс") Фирма ТАФА (филиал фирмы Йонарк Смелтерс) разработала процесс получения оксида циркония на основе термодиссоциации минерала циркона $ZrSiO_4$. Процесс заключается в диссоциации циркона на ZrO_2 и SiO_2 с последующей обработкой полученной механической смеси оксидов щелочью. Образуется силикат натрия, который отмывается от твердого оксида циркония (с примесью 0,5% SiO_2). Степень извлечения ZrO_2 – 99%.

После удаления оксида кремния из диссоциированного циркона получаются частички в форме пористых проницаемых сфер, состоящих из однородных кристаллитов ZrO_2 размером 0,1 до 0,2 мкм. Изменение химического состава по переделам представлено в табл. 2.3.2. Полученный ZrO_2 можно использовать в качестве высокотемпературного носителя катализаторов, наполнителя, ячеистой керамики. Удельный расход электроэнергии 2,2 кВт·ч/кг (по стандартной химической технологии – 9,2 кВт·ч/кг).

Недостатки метода: неравномерный нагрев частиц циркона, что приводит к высоким напряжениям в частице (рис. 2.3.14); образование наростов ZrO_2 вблизи загрузочных отверстий и в зоне охлаждения.

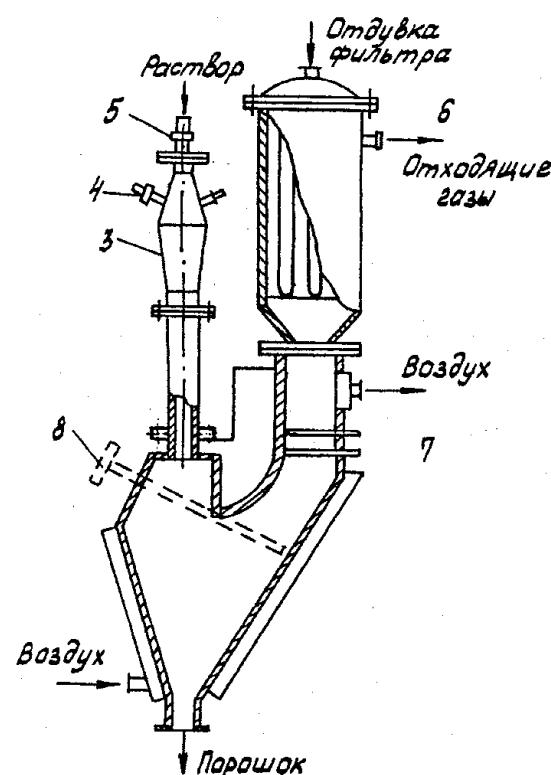


Рис. 2.3.9. Схема плазмохимического реактора для термолиза растворов солей. 1 — бункер для продукта; 2 — реактор; 3 — камера смешения; 4 — плазмотроны; 5 — форсунка; 6 — фильтр; 7 — шибер; 8 — теплообменник.

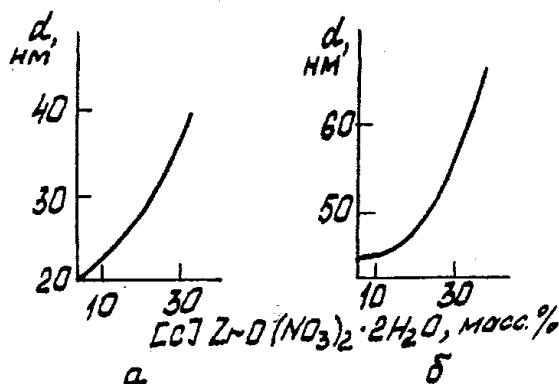


Рис. 2.3.10. Зависимость величины кристаллитов терогонального (а) и моноклинного (б) оксида циркония от концентрации раствора азотно-кислородного циркония.

Синтез титаната алюминия. В качестве исходного сырья можно использовать смесь хлоридов элементов (максимальный выход Al_2TiO_5 наблюдается при содержании в системе 45% TiO_2), либо смесь нитратов алюминия и титана.

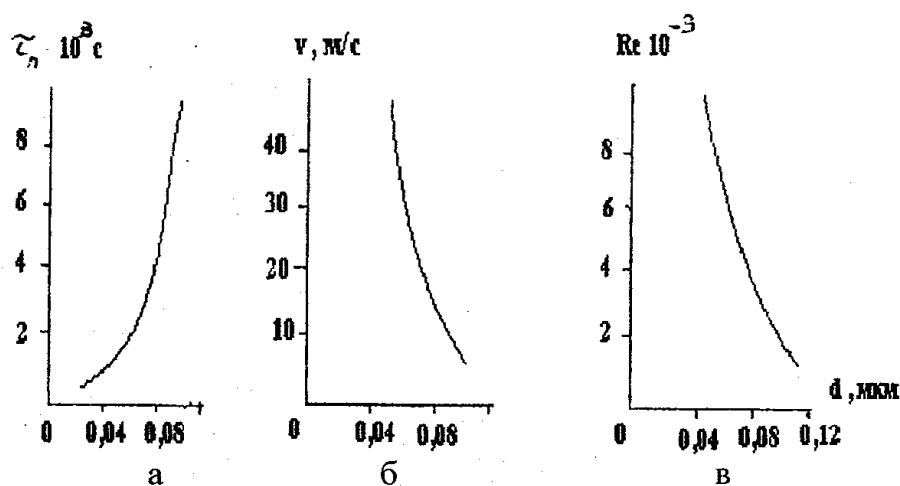


Рис. 2.3.11. Зависимость среднего размера частиц ZrO_2 от газодинамических факторов процесса: от времени перемешивания τ_n (а), составляющей поперечной скорости струи (б) и числа Рейнольдса в зоне реакции (в).

В хлоридной ($\text{Al}-\text{Ti}-\text{Cl}-\text{O}-\text{N}$) и в азотной системах ($\text{Al}-\text{Ti}-\text{O}-\text{N}-\text{H}$) титанат алюминия устойчив в интервале температур 900-2250К. Для расхода минимального количества энергии процесс надо вести при температуре 1300-1500 К, а для сохранения целевого продукта необходимо применять закалку. Время пребывания реакционной смеси в реакторе 0,05÷0,1 с.

Порошки титаната алюминия, полученные в кислородно-аргновой плазме ВЧ-разряда, представляют собой сферические частицы размером от 0,1 до 1 мкм, которые состоят из кристаллитов размером 20-35 нм, с пикнометрической плотностью 3700 кг/м³ и насыпной массой 1200 кг/м³. Порошки Al_2TiO_5 используются в конструкционной керамике.

Синтез керамики для электроники. По аналогичным схемам получают смешанные оксиды CaTiO_3 , MgTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , ZrTiO_4 , La_2TiO_7 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, PbTiO_3 , ферриты. Применение плазмохимических порошков для получения керамических изделий для радиоэлектроники позволяет снизить температуру спекания на 70-100°, по сравнению с температурой спекания порошков стандартного происхождения. Энергозатраты составляют 350-400 кДж/кг.

Синтез ферритовых порошков. Ферриты представляют собой соединения оксида железа и одного или нескольких оксидов переходных элементов. Они используются в радиотехнике и электронике. Эффективность и качество продукции при стандартных технологиях (керамической – спеканием оксидов, осаждением) неудовлетворительна.

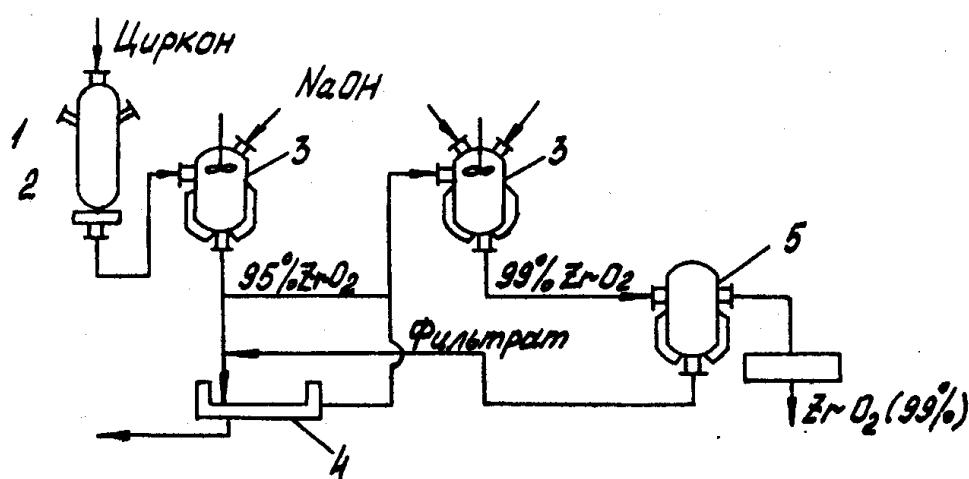


Рис. 2.3.12. Схема процесса получения ZrO_2 терморазложением циркона. 1 – плазмотроны; 2 – плазмохимический реактор; 3 – реакторы для гидрохимической обработки вскрытия циркона; 4 – центрифуга; 5 – сепаратор.

Таблица 2.3.1
Физические свойства и количество примесей плазмохимического стабилизированного диоксида циркония

Параметр	Состав	
	$0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{MgO}$	$0,92\text{ZrO}_2 + 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$
S_{yg} (по БЭТ), $\text{m}^2/\text{г}$	5,5	3,4
D , мкм: по БЭТ	0,2	0,33
по ПЭМ	0,5-10	0,1-1,5
По седиментационному анализу: d_{50}	4,5	3,8
d_{16}	1,7	1,4
d_{84}	11,0	8,4
Фазовый состав	кубическая	кубическая
Количество кубической фазы, %	82	87
Примеси, %	100	80
Na_2O	50	60
K_2O	32	30
SiO_2	30	30
Fe_2O_3	30	30
Mn_3O_4	30	30
MgO	1000	30
NiO	10	10
Al_2O_3	50	13
CaO	150	100
CuO	240	240
TiO_2	96	56
ППП при 1150° , %	1,5	1,1

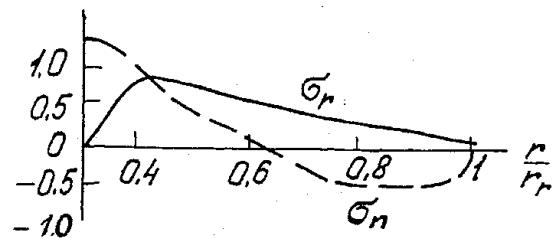
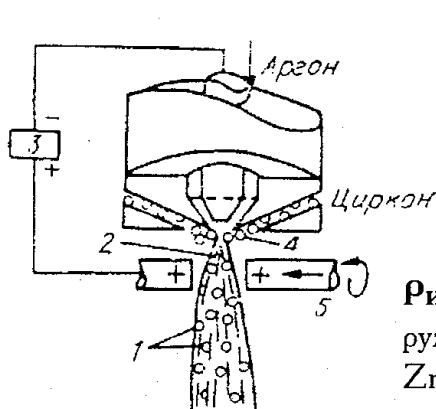


Рис. 2.3.14. Распределение радиальных (σ_r) и окружных напряжений (σ_n) по радиусу микросфер ZrO_2 на стадии кристаллизации и охлаждения.

Рис. 2.3.13. Схема плазмохимического реактора в "ионарк-процессе". 1 — продукты диссоциации циркона; 2 — поток плазмы; 3 — источник электропитания; 4 — частицы циркона; 5 — графитовые электроды.

Таблица 2.3.2
Химический состав исходного сырья и оксида циркония
(масс. %), полученного из циркона

Оксид	Исходное сырьё	Промежуточный продукт	Конечный продукт
ZrO ₂	70	96.0	99.1
SiO ₂	30	0.04	0.005
Al ₂ O ₃	0/02	0.0015	0.0015
TiO ₂	0.001	0.0015	0.0015
Fe ₂ O ₃	0.0006	0.0008	0.0008
Na ₂ O	—	0.0002	0.0002

Термодинамический анализ равновесного состава системы (оксиды + плазмообразующий газ ($N_2 + O_2$)) показывает, что ферриты и ферритообразующие оксиды существуют в интервале температур 600-1400К (на воздухе) и 300-1000К (в кислороде). Изменение концентрации суспензии исходных оксидов и солей изменяет массовую долю конденсированной фазы в системе. Водяные пары смешают температуру перехода конденсированной фазы

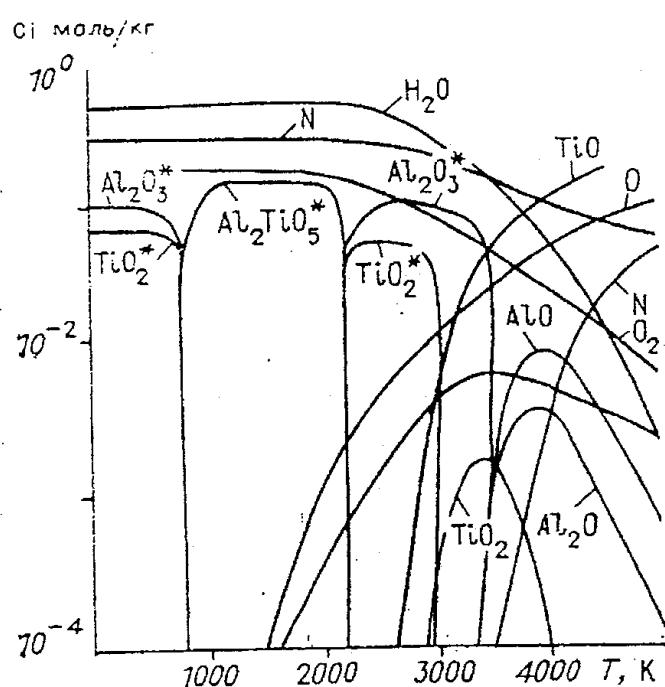


Рис. 2.3.15. Равновесный состав системы Al-Ti-O-N-H в зависимости от температуры при $P = 0,1$ МПа.

в газовую с 3000 до 2500К. Исходными материалами являются сульфаты или хлориды металлов.

Установка состоит из отделения приготовления исходных смесей, реакторного отделения, отделения энергопитания и пульта управления. В зависимости от вида исходного сырья и требованиям к физико-химическим свойствам порошка синтез проводят в полом реакторе роторного типа с кипящим, виброкипящем слоем инертных частиц, с термомагнитной обработкой, вращающейся инертной насадкой и электротермической обработкой растворителя.

Термомагнитная обработка материала позволяет поддерживать частицы во взвешенном состоянии. Инертные частицы изготавливают из феррита. Электродегидратация раствора осуществляется пропусканием переменного электрического тока через раствор с непрерывной выгрузкой образовавшегося осадка. Таким образом, получают $ZnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $(Mn, Zn)Fe_2O_4$, $(Ni, Zn)Fe_2O_4$.

Синтез катализически активных оксидов. По С.З.Рогинскому, наиболее активные катализаторы получаются при синтезе в энергетически пересыщенных системах. Эти условия характерны для плазмохимического синтеза порошков.

Плазмохимически полученные катализаторы:

- $CuO \cdot ZnO \cdot Al_2O_3$ — для низкотемпературной конверсии CO;
- $CuO \cdot ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot Al_2O_3$ — для среднетемпературной конверсии CO;
- $NiO \cdot Al_2O_3$ — для конверсии метана в водород;
- $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO$ — для синтеза аммиака;
- $Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$ — для окисления аммиака;
- $CuO \cdot ZnO \cdot Al_2O_3$ — для синтеза метанола;
- $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot Pt$ — для газоизомеризации и гидрокрекинга н-парaffиновых углеводородов;
- $NiO \cdot MoO_3 \cdot Al_2O_3$ — для гидрирования серосодержащего нефтяного сырья;
- $NiO \cdot ZrO_2$ — для получения анилина;
- $Al_2O_3; Al_2O_3 \cdot CaO$ — для использования в качестве носителя катализаторов.

Удельные энергозатраты данного метода составляют 10-20 кВт·ч на 1кг катализатора.

Изменяя температуру, время пребывания, концентрацию раствора, поверхностно-активные добавки, можно изменить удельную поверхность порошков: Al_2O_3 — с 5 до 63 м²/г; ZrO_2 — с 5 до 80 м²/г.

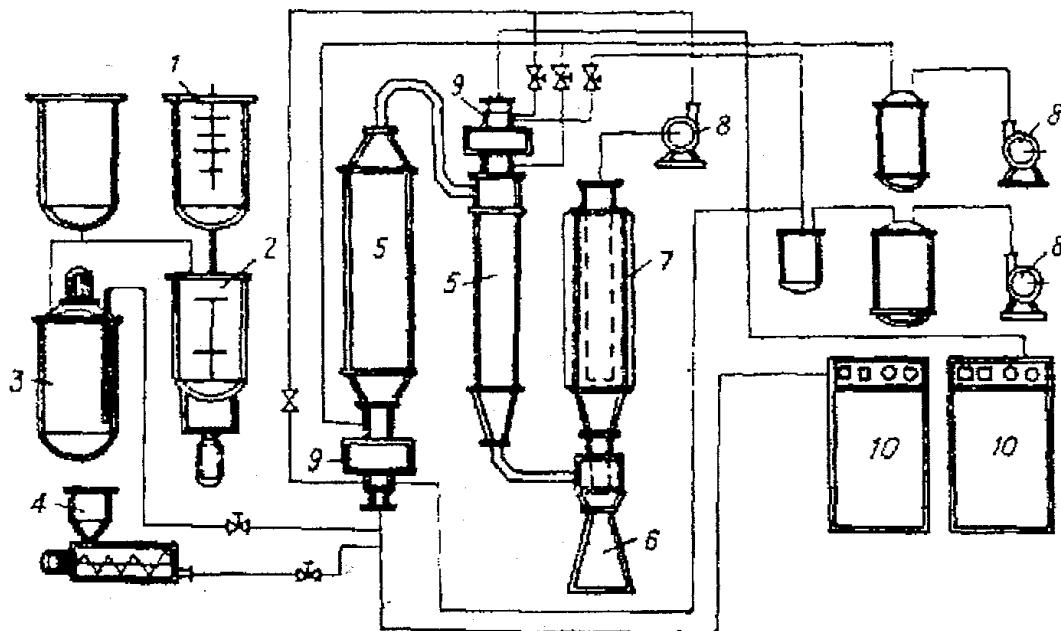


Рис. 2.3.16. Схема установки получения ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей. 1 — аттритор; 2 — репульпатор с насосом; 3 — емкость для раствора; 4 — питатель порошков; 5 — высокотемпературный реактор; 6 — циклон; 7 — фильтр; 8 — вентилятор; 9 — плазмотроны; 10 — источники энергопитания — АПР-203.

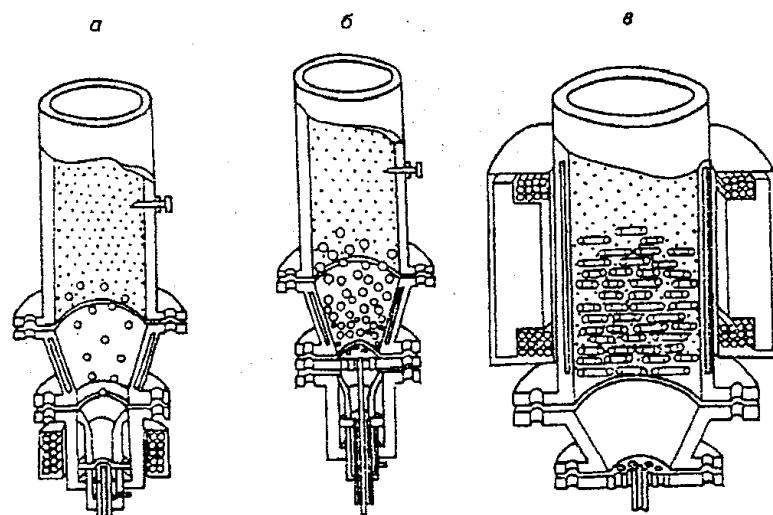


Рис. 2.3.17. Схемы первой ступени высокотемпературного реактора: а) полый реактор; б) реактор с кипящим слоем инертных тел; в) реактор с термомагнитной обработкой материала.

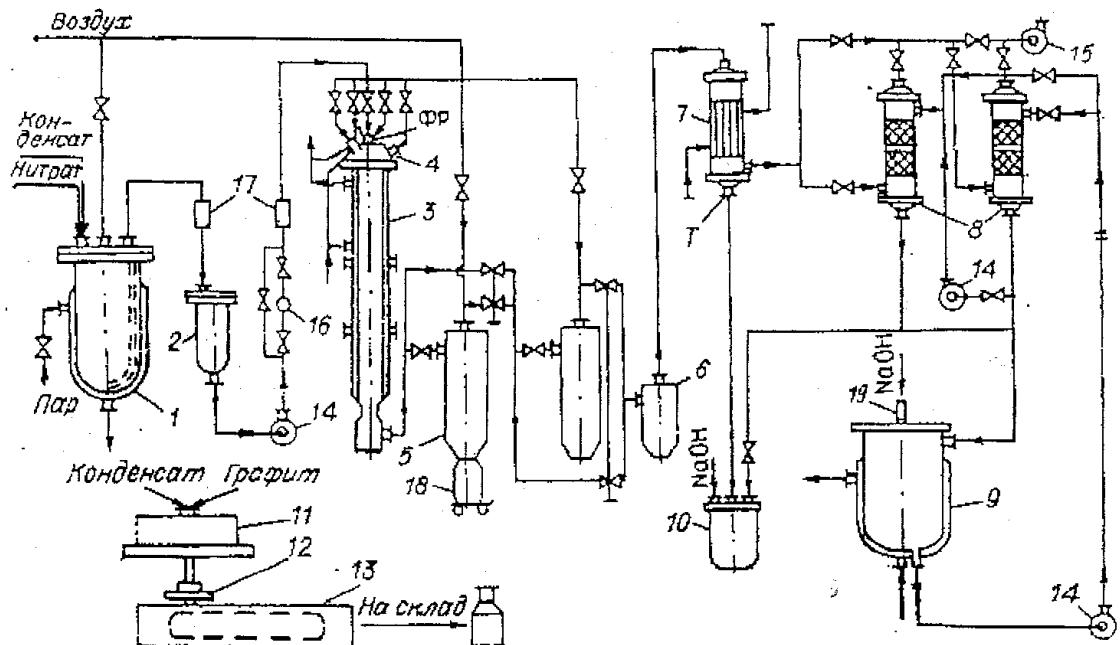


Рис. 2.3.18. Принципиальная схема опытно-промышленной установки для получения оксидных катализаторов производительностью 80 т/год. 1, 2 — реакторы приготовления раствора; 3 — плазмохимический реактор; 4 — плазмотроны; 5 — фильтр грубой очистки; 6 — фильтр тонкой очистки; 7 — холодильник-конденсатор; 8 — адсорбционная колонна; 9 — емкость для щелочи; 10 — нейтрализатор; 11 — смеситель; 12 — гранулятор; 13 — сушильная камера; 14 — дозировочный насос; 15 — вентилятор; 16 — ротаметр; 17 — фильтр; 18 — бункер для катализатора; 19 — дозатор щелочи.

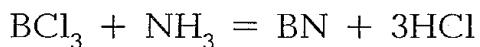
2.4. Плазмохимическая технология порошков тугоплавких безкислородных соединений

К таким веществам относятся соединения с температурой плавления выше 1800К. Эти вещества зачастую отличаются высокой твердостью, прочностью, тепло- и жароустойчивостью, химической и коррозионной стойкостью, абразивной способностью.

Широкое применение нашли, например, BN (диэлектрик, подложки для интегральных схем, смазочный материал, огнеупоры); AlN (керамика различного назначения); Si_3N_4 (огнеупор, конструкционная керамика); TiN, ZrN, HfN (керметы).

Получение BN. Плазмохимическая технология нитрида бора использует три метода получения: из газообразных реагентов, переработка порошка бора в плазме азота, карботермическое восстановление в медленно перемещающемся слое (см.схемы рис. 2.2.10-13).

В первом методе сырьем для получения служит хлорид, оксид или гидрид бора, а в качестве азотирующего компонента и восстановителя — водород, аммиак, плазмообразующий газ — азот. В системе B-N-H-Cl бор находится в конденсированной фазе и механизм реакции состоит из реакции восстановления хлорида до элементарного бора, а затем реакции с образованием нитрида. Таким образом, процесс должен проводиться с избытком восстановителя. Процесс по данной схеме экзотермический и при соотношении H:B = 3:6 и $T < 1500\text{K}$ тепло реакции превышает количество тепла, необходимого для разогрева смеси. Максимальный выход нитрида бора при $T \leq 1400\text{ K}$ и соотношении H:B = 3:4, восстановителем должен быть аммиак:

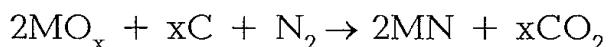


По этой реакции образуется ультрадисперсный аморфный порошок, который после отжига при $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ переходит в гексагональный нитрид с турбостратной структурой.

Возможно использование в качестве сырья газообразного оксида бора. В этом случае оптимальные параметры процесса: температура $1880\text{-}1900\text{ K}$, соотношение H:B = 15:30, N/B = 1:2, $P = 10^5\text{Pa}$. В процессе используется вертикальный электродуговой реактор (производительность 25-35 г/мин, мощность 45-50 кВт, степень превращения сырья 50-70%).

В случае использования реактора с инертными (графитовыми) шарами в качестве кипящего слоя получают УДП с размерами частиц 5-12,5 нм.

Получение AlN. Одним из простых и дешевых способов получения нитридов переходных металлов является азотирование металлов при карботермическом восстановлении их окислов по схеме:



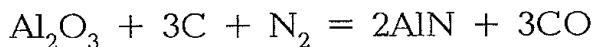
где M — переходной металл.

Температуру процесса ($1500\text{-}2000\text{K}$) и концентрации реагентов выбирают так, чтобы реакция азотирования подавляла науглероживание металла. Несмотря на это, получаемые нитриды всегда содержат заметное количество углерода. Кроме того, поскольку температурный уровень процесса из-за карбиообразования ограничен, то восстановление окислов до конца, как правило, не проходит и нитриды содержат остаточный кислород.

По этим причинам рассматриваемый способ используется для получения лишь технически чистых нитридов. Рассмотрим получение нитрида алюминия этим способом. Процесс восстановления оксида или гидрата окиси Al углеродом и взаимодействия образующегося Al при нагреве с проточным N_2 можно представить:

Таблица 2.4.1.
Характеристики порошков BN, полученных различными методами

Метод получения	Сырье	Восстановитель	Физическая характеристика порошка							Масс. доли в-%	Дополнительная обработка	
			Кристаллическая структура	Индекс графитации	Насыщенная масса, г/см ³	Уд. пов. ерхност., м ² /г	Ср.ра змер частиц, нм	BN	B ₂ O ₃	C	B ₂ S	
Газообразный B ₂ O ₃ в плазме	B ₂ O ₃	NH ₃	Неупорядоченный	-	0,05-0,08	-	5-14	0,904	0,0106	0,011	-	Стабилиз. в эл.печи
Газообразный BCl ₃ в плазме	BCl ₃	NH ₃ , N ₂	Турбостратная	-	-	260	10	-	-	-	0,001-0,002	Вакуумн. обработка при 600°C
Взаимодействие плазмы с конденсиров. реагентом	H ₃ BO ₃	C, N ₂ – плазма	Высокоупоряд.	1,5-2,1	0,29-0,32	4-11	1500	0,980	0,0008	0,003	0,0032	Обработка в шаровой мельнице
Промышленны е печи Таммана	H ₃ BO ₃	C, N ₂	Высокоупоряд.	1,25-1,50	0,35-0,40	<10	2000	>	<0,001	<0,004	0,0055	Отмывка от B ₂ O ₃ , обраб. в шаровой мельнице



Степень протекания этой реакции возрастает с увеличением температуры и продолжительности взаимодействия, и при 1923 К уже после 10 с выдержки достигается выход порошка AlN ≥ 90%. В дальнейшем скорость реакции уменьшается, выход стабилизируется, что объясняется влиянием остаточного С и других факторов. При изучении кинетики реакции Al_2O_3 и N_2 следует учитывать прохождение реакции Будуара:



и фактическое взаимодействие частиц Al_2O_3 со смесью газов CO и N_2 . На практике AlN получают так: смешивают частицы Al_2O_3 со средним диаметром 4 мкм и порошком сажи, изготавливают из этой смеси таблетки и проводят реакцию в реакционной трубе, через которую пропускается N_2 . Для ускорения процесса необходимо регламентировать размер частиц Al_2O_3 , ограничивая его верхним и нижним пределами.

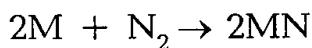
Измельчение частиц порошка сажи ускоряет взаимодействие, положительно влияет добавки в сажу S, что ускоряет взаимодействие. Также положительно влияют добавки некоторых реагентов, например, YCl_3 и CaB_4O_7 в реакционную смесь, что позволяет также достичь выхода реакции ~100%.

Одним из наиболее технологичных является процесс карбонитрирования Al_2O_3 в среде N_2 , при котором для увеличения реакционной способности Al_2O_3 в качестве исходного реагента использован гидроксид Al. Наряду с увеличением скорости процесса, он позволяет контролировать гранулометрический состав AlN, поскольку его собственная гранулометрия в ходе реакции меняется незначительно. Ускорение процесса связывается не только с высокой дисперсностью образующегося промежуточного продукта Al_2O_3 , но и с возможностью участия в реакциях его активных форм ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др.). Важным элементом процесса является выжигание остаточного С, поскольку различные формы используемого С требуют различных условий окисления. Для полного протекания реакции количество С в исходной смеси должно превышать стехиометрическое в ≥1,5 раза. Основным промежуточным продуктом процесса является оксинитрид Al со шнипельной структурой. При сопоставимой морфологии увеличение удельной поверхности углеродного реагента облегчает образование AlN. Проведение карбонитрификации при 1550 °С в течение 3 ч приводит к получению активного к спеканию порошка AlN, содержащего 1 масс.% кислорода и 0,1 масс.% углерода.

Рассмотрим получение порошка AlN из алюминиевых полидерных комплексов.

Для повышения дисперсности и степени смешения исходных реагентов при карботермическом азотировании алюминия использованы растворы глюкозы в смеси с растворами основного хлорида алюминия и основного лактата алюминия. После высушивания при 800 °C продукты подвергаются предварительному обжигу при 800 °C в токе N₂. Азотирование проводится в течении 3 ч в токе N₂ при 1000-1800 °C. Остаточный C удаляется при 700 °C в токе воздуха. Единственной кристаллической фазой при температурах 1000-1200 °C является γ-Al₂O₃, при 1300 °C начинается образование AlN, достигающего однофазности при 1400 °C. Для смеси, полученной из лактатного раствора, азотирование протекает быстрее, чем для контрольной смеси α-Al₂O₃ и технического C, что эквивалентно снижает эффективную температуру синтеза. Причинами этого могут быть: прямое карбоазотирование γ-Al₂O₃, более активный C, образующийся при термолизе лактата и глюкозы, и лучшее смешение компонентов. Частицы образующегося AlN характеризуются малым средним значением размера (0,1-0,25 мкм) и узким его распределением.

Основным методом получения относительно чистых порошков нитридов является непосредственное азотирование металлов по схеме:



Ввиду большого химического сродства рассматриваемых металлов с азотом реакция образования нитридов проходит весьма активно при температуре 1200-1500K, что позволяет осуществлять непрерывный процесс в аппаратах взвешенного слоя.

Способ прямого азотирования Al основан на экзотермичности этого процесса, который осуществляется в потоке N₂ со взвешенными в нем частицами Al размером 0,1 мкм при 1423-1823 K. Для предупреждения сплавления частиц Al предварительно проводят окисление их поверхности. При азотировании Al процесс образования AlN начинается при закипании расплава и заканчивается за ~20 с. Реакция образования идет, в основном, на поверхности раздела жидкий Al — газообразный Al. Образующийся AlN образует на поверхности образца защитную пленку, вследствие чего внутри образцов после обработки остается неазотированный сплав. Дальнейший механизм процесса включает стадию возникновения термических трещин на этой пленке, выбрасывание капель Al в атмосферу N₂ и образование дисперсных частиц AlN.

Путем азотирования расплавленного Al с добавками Li может быть осуществлен синтез высокочистого AlN с содержанием кис-

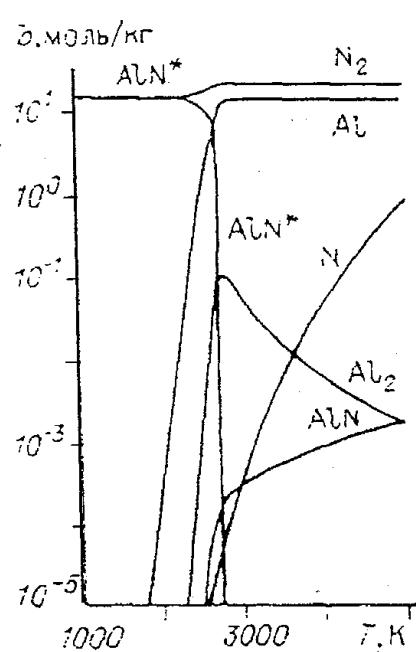


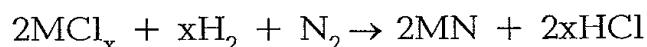
Рис. 2.4.1. Равновесный состав системы Al-N.

образуется монокристаллы AlN, растущие преимущественно в направлении кристаллографической оси с, причем может быть получен плотный слой монокристаллов толщиной до 1 мм. Такой процесс может быть альтернативой применяемому в настоящее время газофазному методу получения монокристаллов AlN, являющемуся очень дорогим и требующему для реализации температуры больше 2500К.

Недостатком способа непосредственного азотирования является взрывоопасность исходных порошков, что затрудняет создание аппаратов большой производительности. Кроме того, металлические порошки могут содержать заметное количество кислорода, что не позволяет получать безкислородные нитриды и ограничивает уровень дисперсности последних.

Использование относительно дорогостоящих металлов для производства нитридов в больших количествах экономически нерационально. Целесообразно получать нитриды в процессах, где металл является промежуточным продуктом реакций.

Таковым может быть водородное восстановление в среде азота летучих хлоридов металлов, согласно суммарному уравнению реакции:



лорода 0,81% масс. пропусканием N₂ при 1273К над расплавом Al с добавками Li в качестве 2-3 мас.%. Литий в данном случае действует в качестве геттера кислорода и обладает преимуществом, например, перед Mg, благодаря более высокой скорости процесса.

Рассмотрим процесс каталитического аммонотермического синтеза AlN из Al. Синтез AlN протекает при реакции Al с аммиаком в присутствии амида калия при температурах 773-873 К и давлении аммиака 1-2 кбар. Длительность реакции составляет 30-60 ч. Полнота синтеза AlN повышается и однородность частиц возрастает с увеличением количества используемого NH₃. В результате реакции

При получении наиболее чистых нитридов хлоридная схема приобретает возрастающий интерес, так как имеет ряд особенностей, выгодно отличающих ее от процессов с участием металлов или их окислов в качестве исходного сырья. Основные из них следующие:

1. Относительно легко доступная возможность проведения химических реакций в газовой фазе при мягких температурных условиях;
2. Возможность глубокой очистки исходного хлорида, позволяющая получать нитриды высокой степени чистоты из относительно дешевого сырья;
3. Возможность образования в условиях электрического разряда (при взаимодействии хлоридов с водородом и азотом или аммиаком) в качестве промежуточных продуктов аминохлоридов металлов, при разложении которых могут образовываться нитриды стехиометрического состава, с трудом получаемые другими методами;
4. Возможность легирования нитридов при осуществлении совместных газофазных реакций с несколькими хлоридами.

В силу вышесказанного хлоридная схема представляется перспективной для создания эффективной плазмохимической технологии высокодисперсных нитридов. Отрицательным моментом в этой технологической схеме является наличие вредных выбросов хлора и HCl , требующих нейтрализации.

Существуют различные схемы организации хлоридного процесса получения порошков нитрида алюминия с использованием электродуговых плазмотронов (рис. 2.4.2), различающиеся выбором плазмообразующего газа (аргон, азот, водород, аммиак) и местом ввода хлорида (в разряд или в плазменную струю). При термической диссоциации $AlCl_3$ в электродуговом разряде без восстановителя выход нитрида алюминия очень мал (рис. 2.4.2-а). Использование водородного восстановления $AlCl_3$ повышает выход AlN до 40-60%. При этом воздействие разряда на водород оказывает некоторое влияние на степень превращения хлорида. Лучшие результаты получаются при восстановлении $AlCl_3$ продуктами разложения NH_3 в электрическом разряде (рис. 2.4.2-г).

Наибольший выход AlN достигнут в двухступенчатом процессе (рис. 2.4.2-д). На первой ступени происходит восстановление $AlCl_3$ в водородной плазме. Далее, при взаимодействии продукта восстановления с аммиаком достигается высокий выход нитрида алюминия.

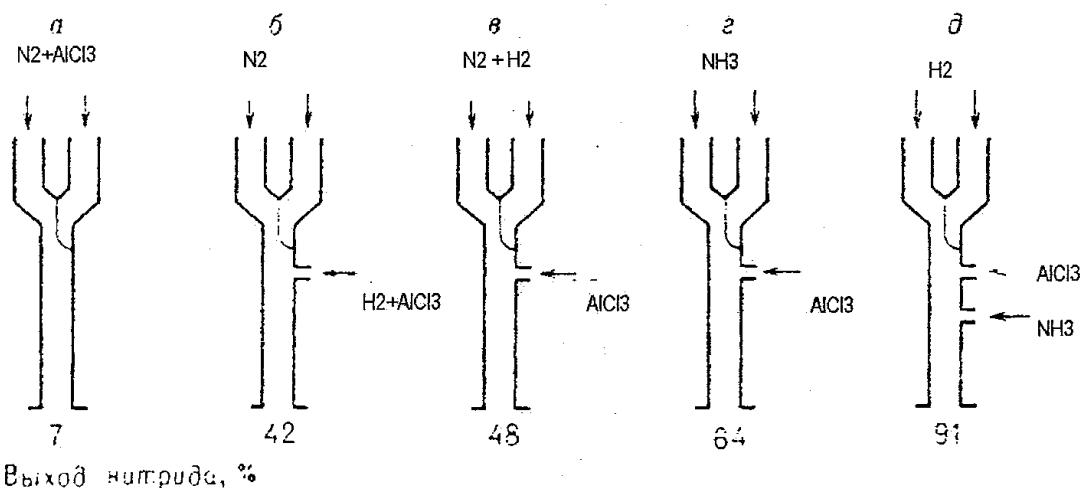


Рис. 2.4.2. Различные схемы организации хлоридного процесса получения нитрида алюминия с использованием электродугового плазмотрона.

В случае проведения реакции между $AlCl_3$ и NH_3 при температурах 873-1373К, при температурах до 1273К вблизи сопла подачи $AlCl_3$ происходит гетерогенное зарождение кристаллов AlN на стенках реактора и образование порошков с вытянутыми частицами. Вдали от сопла осаждаются мелкие равноосные частицы. Проведение реакции при температуре 1373К позволяет получать только равноосные мелкие, однородные по размеру порошки (разброс размеров – 0,1-0,3 мкм, средний размер – 0,18 мкм), обладающие высокой чистотой. Исследования процесса осаждения в зависимости от температурного поля реактора показали, что порошки осаждаются, в основном, в зонах реактора с отрицательным температурным градиентом.

Для синтеза тонких керамических порошков, в том числе и нитрида алюминия, разработан трехфакельный плазменный реактор. Сходящиеся факелы от трех идентичных плазменных горелок образуют плазменный объем, в который подают исходный порошок.

СВЧ-плазмохимическая установка для синтеза нитридов. Большой интерес для химического синтеза представляет плазма, генерируемая в безэлектродных высокочастотных, и особенно сверхвысокочастотных разрядах, позволяющих увеличить время пребывания обрабатываемых материалов в зоне высоких температур и повысить чистоту плазменного потока.

Уровень частоты и напряженности электрического и магнитного полей в СВЧ-разряде таковы, что возможно прямое воздействие поля на вводимые в зону разряда твердые материалы.

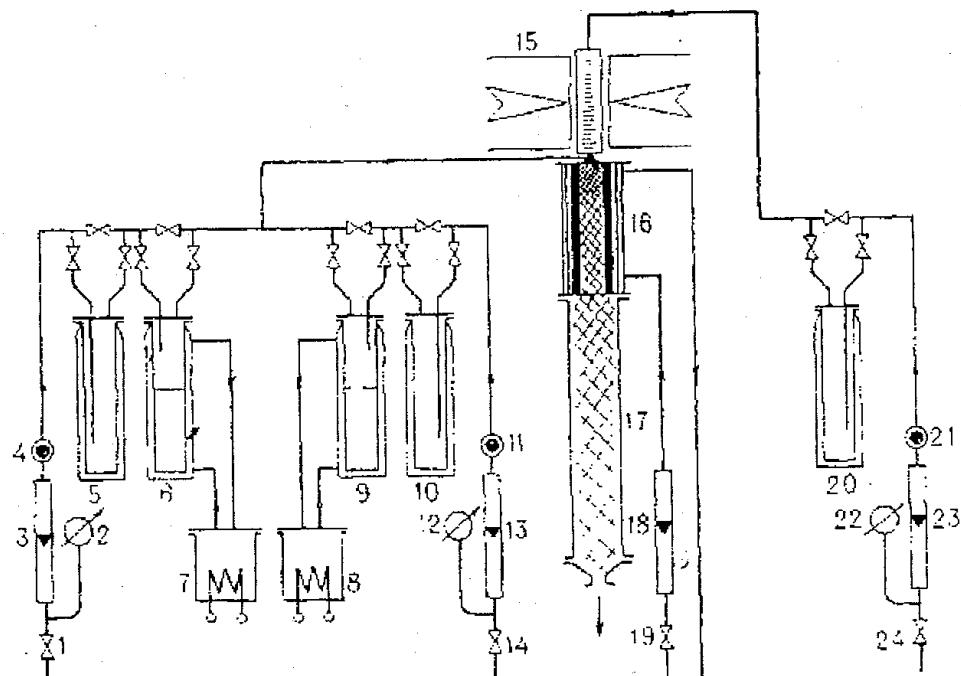


Рис. 2.4.3. Схема СВЧ-плазмохимической установки для синтеза нитридов. 1; 14, 19, 24 – вентили; 2, 12, 22 – манометры; 3, 13, 18, 23 – ротаметры; 4, 11, 21 – термометры; 5, 10, 20 – осушители газов; 6, 9 – питатели хлоридов; 7, 8 – термостаты; 15 – СВЧ-плазмотрон; 16 – реактор; 17 – фильтр.

На рис. 2.4.3 представлена схема установки для получения простых и сложных нитридов путем водородного восстановления хлоридов в азотной плазме СВЧ-разряда.

Порядок работы установки следующий. Осущененный и очищенный азот поступает в разрядную камеру плазмотрона. Под воздействием электромагнитного поля частотой 2375 МГц стационарный поток газа нагревается, при этом его средняя температура на выходе из разрядной камеры может регулироваться изменением вкладываемой электрической мощности.

Поток водорода, проходя один или два терmostатируемых питателя, уносит пары хлоридов и поступает в реактор, где смешивается с плазменным потоком азота. Образующийся высокодисперсный порошок нитрида осаждается в тканевом фильтре.

Известно, что плазменные струи характеризуются сложным пространственно-временным распределением температуры, определение которого в условиях химического реагирования в турбулентном потоке крайне затруднено. Поэтому важной энергетической характеристикой является среднемассовая температура плазменного потока на входе в реактор, получаемая с помощью сравнительно простых калориметрических измерений и расчетов.

Управление свойствами порошка AlN осуществляется путем подачи NH₃ в струю азотной плазмы. Изменение расхода NH₃ с 3 до 15 л/мин привело к увеличению удельной поверхности от 10 до 250 м²/г. Без присутствия NH₃ в системе имеются игольчатые кристаллы.

Нитрид алюминия обладает необычной комбинацией свойств: высоким электросопротивлением при одновременной высокой теплопроводности (80-160 Вт/м·К).

AlN находит дальнейшее применение в электронике и электротехнике. Он имеет высокую стойкость к расплавам некоторых цветных металлов и хорошую стойкость к термоударам. AlN может конкурировать с BeO при производстве изделий электроники: радиаторов мощных транзисторов, лазерных капилляров, изоляторов и элементов ламп бегущей волны, теплообменников.

В металлургии AlN используется в качестве материала, стойкого к расплавам Al и его сплавам. Изделия из порошка AlN могут применяться для изготовления тиглей, используемых при выращивании монокристаллов, стенок ядерных реакторов, сифонных литников и других деталей. AlN используют в термоэлементах защитных труб высокотемпературных печей.

УДП AlN адсорбирует газы и при хранении гидролизуется влагой воздуха. Поэтому порошки надо либо плакировать, либо хранить в керосине.

Получение Si₃N₄. Исходное сырье: Si, N₂, NH₃. Токсичных выбросов нет.

Технологическая схема процесса предельно проста: в струю азотной плазмы, полученной в электродуговом плазмотроне, спутно и частично в противотоке подает аэрозоль порошка кремния в транспортирующем газе (азоте). В качестве закалочного газа используется смесь аммиака и азота (рис. 2.4.4). Запыленный Si₃N₄ газ поступает в циклон.

Температура после циклонов 420 К. Порошки полученные из Si < 40 мкм дают выход нитрида кремния 70%, уд.поверхность 69-79 м²/г (размер частиц 10-30 нм).

Получение TiN. Плазмохимические технологии TiN используют три группы процессов получения: из газообразных веществ (сырье – хлориды титана), из порошков металла в потоке азота содержащей плазмы и путем взаимодействия плазмы со слоем конденсированных реагентов.

Газофазный синтез из хлоридов возможен тремя путями:

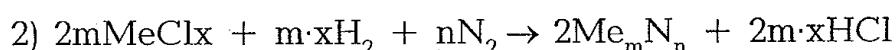
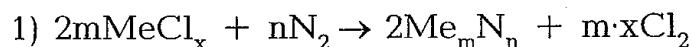


Таблица 2.4.2
Характеристики порошков AlN

Технический показатель			Способ получения			
			Азотирование Al при 1200°C	CBC	Плазмохимический	
Масс. доля	Осн.	Al общ	0,640-0,654	0,653-0,665	0,619-0,634	
		N	0,314-0,319	0,324-0,337	0,301-0,320	
	Прим еси	Al	0,006-0,016	0,008-0,020	0,001-0,03	
		Al ₂ O ₃	до 0,025	до 0,02	нет	
		Mg	0,00002-0,0008	0,0003-0,002	0,00003-0,00009	
		Si	0,00002-0,0008	0,0001-0,0019	0,0002-0,001	
		Ti	0,00002-0,00014	0,0065	0,0002-0,0004	
		Mn	0,00004-0,00007	0,00006	0,00004	
		C	0,004-0,005	0,0019-0,006	нет	
		O	до 0,02	0,0027-0,0048	до 0,06	
Уд.поверхн., м ² /г			4,6	2,8	30	
Ср.размер частиц, мкм			1-3	2-3	0,03-0,07	
Фазовый состав			AlN, Al, Al ₂ O ₃	AlN, Al	AlN	



Выход продуктов по реакции (1) не превышает 7%, ведение процесса по схеме 3 приводит к засорению продукта и реакционной аппаратурой NH₄Cl. Наиболее удачной оказалась схема (2).

Таким образом, из термодинамического анализа (рис. 2.4.) следует, что конденсированная фаза TiN образуется в интервале 800-2300 К, а высокий ее выход имеет место при большом избытке азота и водорода. Получаются порошки с удельной поверхностью до 20-40 м²/г. Энергозатраты составляют 35 кВт·ч/кг, производительность — 250 г/час.

Возможно проведение процесса прямым азотированием металла в потоке высокочастотной плазмы. Условием проведения

Таблица 2.4.3
Параметры процесса синтеза порошков Si₃N₄

P, кВт	I, А	m _{N2} , кг/с	T _h , К	T _k , К	m _{Si} , кг/с	m _{N2} , кг/с	m _{NH3} , кг/с	P _{peak} , Па
46	180	3,8*10 ⁻³	5300	1450	0,15*10 ⁻³	0,16*10 ⁻³	2*10 ⁻³	~10 ⁵

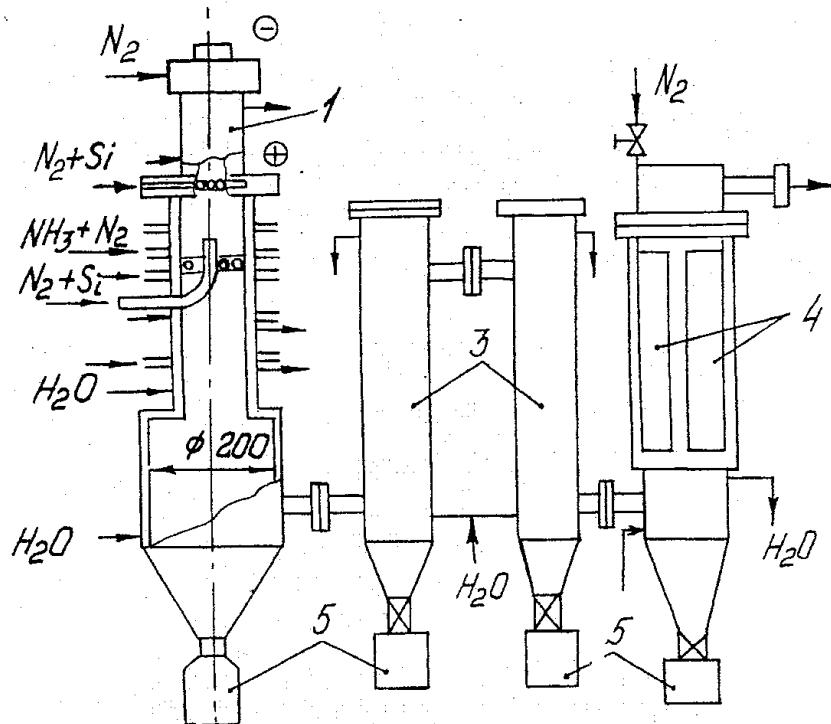


Рис. 2.4.4. Плазмоагрегат для синтеза УДП Si_3N_4 . 1 – плазмотрон 100 кВт с вихревой и электромагнитной стабилизацией дуги, Ø анода 22 мм; 2 – реактор из секций, Ø 80 мм, l = 40-250 мм; 3 – циклоны-сепараторы; 4 – фильтры (4-х рукавные); 5 – бункеры.

процесса является обязательный переход металла в пар. Для этого порошок Ti должен иметь дисперсность 20-250 мкм, температура плазмы >5700 К, расход азота 5,5-11,5 м³/ч при мощности

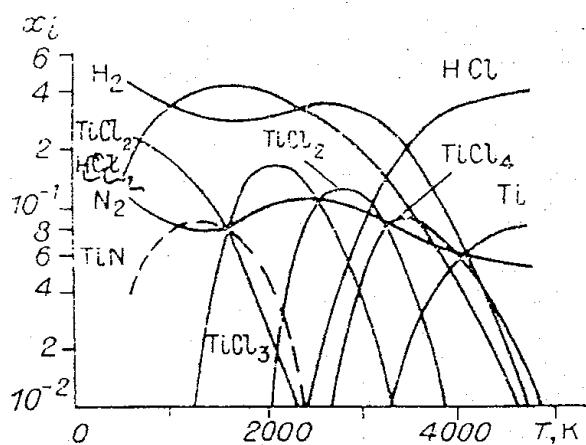


Рис. 2.4.4. Равновесный состав системы при соотношении $\text{Ti:Cl:H:N} = 1:4:4:1$.

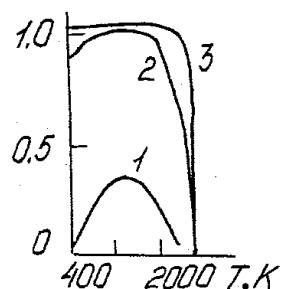


Рис. 2.4.5. Выход нитрида титана в зависимости от температуры и избытка азота и водорода. 1 – $\text{TiCl}_4:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:2:0,5$; 2 – $\text{TiCl}_4:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:200:0,5$; 3 – $\text{TiCl}_4:\text{H}_2:\text{N}_2 = 1:200:50$.

плазмотрона 50 кВт, производительность 1,7-2,0 кг/ч (дисперсностью 10,3-5,25 м²/г).

Возможно получение нитрида титана из оксидов путем карботермического восстановления при большом избытке азота (N:Ti = 120). В этом случае используется плазмохимический реактор вертикального типа для медленно перемещающегося твердофазного слоя. Полное время превращения по схеме:



при температуре ~2300 К составляет 200-240 с. Получаются достаточно крупнозернистые порошки, загрязненные до 1,6 масс.% углеродом и 1,55 масс.% кислородом.

Дисперсность порошков TiN в зависимости от реакционной схемы изменяется от 20-95 м²/г (частицы 10-100 нм) для синтеза из хлоридов; 10,3 м²/г (частицы ~100 нм) из металлического Ti; до частиц 100-5000 нм для карботермического синтеза из оксидов.

Частицы порошков нитрида титана после плазмохимического синтеза представляют собой монокристаллы с кубической октаэдрической. Эти порошки используются для конструкционной керамики (материал "кортигинит"), для носителей катализаторов, керамических фильтров.

Синтез карбидов. *Получение карбида бора.* Плазмохимический способ получения порошков B₄C основан на синтезе из газообразного сырья (BCl₃, B₂O₃ или Na₂B₄O₇). В качестве восстановителя используют метан. В системе B-O-C-Ar карбид бора существует в интервале 1400-3600 К. В интервале 1800-2200К степень превращения достигает 0,9. B₄C может также синтезироваться в медленно перемещающемся слое в индукционной установке. При этом происходит комбинированное воздействие на сырье (B₂O₃ + C) вихревых токов и плазмы, возбужденной в смеси газов (CO + O₂) на частоте 10³-5·10⁴ Гц. Размер частиц B₄C 1-15 мкм. Область применения - абразивы.

Получение карбида кремния. В плазме SiC получают либо переработкой хлороганических соединений кремния (например, CH₃SiCl₃ + H₂), либо обработкой кварцевого песка пропан-бутановой смесью в азотной плазме. Карбид кремния существует в температурном диапазоне 1500-2200К, из чего следует необходимость закалки при плазмохимическом синтезе. В результате получены частицы SiC размером 0,10-0,30 мкм со структурой β-SiC (из хлороганических соединений кремния) или α-SiC (из кварцевого песка). Область использования – абразивы.

Аналогичные технологические схемы реализованы для синтеза TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, WC. Трудности при получении по-

рошков карбидов связаны с загрязнением порошка и аппаратуры сажей. Для уменьшения загрязнения используют добавки водорода (аммиака) в плазмообразующие и закалочные газы.

2.5. Оборудование для плазмохимического производства порошков

Отделение подготовки сырья и плазмообразующих газов. Растворение солей проводится в стандартных реакторах - мешалках. Испарение жидкых хлоридов перед подачей в плазмохимический реактор проводится в нестандартных устройствах, проектируемых и изготавляемых для конкретного производства. Очистка плазмообразующих газов от пыли, масла и воды проводится в стандартных фильтрах.

Плазмохимический реактор. Реакторы являются нестандартными устройствами, проектируемыми для конкретного производства. Основные материалы для реакторов – нержавеющая сталь, кварцевое стекло. Основные узлы реактора: узел подачи плазмообразующего газа или плазмы, узел подачи сырья, корпус реактора, узел подачи закалочного агента.

Узел подачи плазмообразующего газа для СВЧ плазмотронов выполняется из меди, обязательно водяное охлаждение. Подача газа осуществляется тангенциально (для охлаждения стенок и оттеснения порошка от стенок реактора).

Ввод плазмы из дугового плазмотрона производится либо по оси реактора, в головке которого крепится плазмotron, либо под углом 30-45° для многодуговых плазменных реакторов. В этом случае по оси реактора вводится газообразное или диспергированное в виде капель сырье.

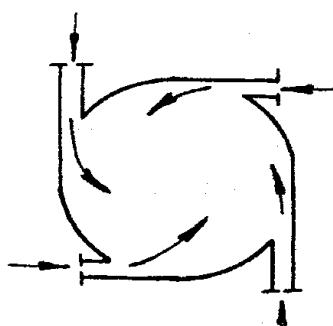


Рис. 2.5.1. Узел подачи плазмообразующего газа.

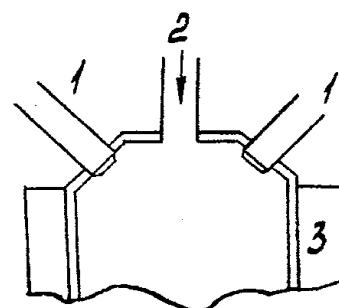


Рис. 2.5.2. Схема головки плазмохимического реактора. 1 – плазмotron; 2 – ввод сырья; 3 – рубашка водяного охлаждения.

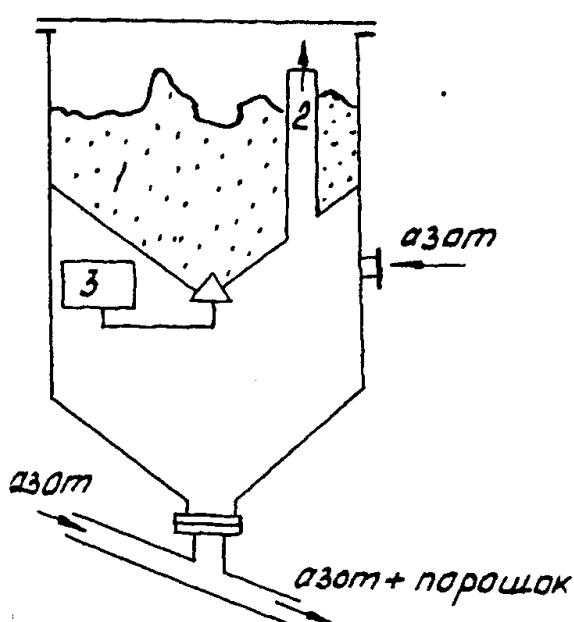


Рис. 2.5.3. Схема питателя порошкообразного сырья. 1 — порошок; 2 — аэрирующая трубка; 3 — вибратор-побудитель истечения порошка.

обеспечения равномерной подачи.

Корпус реактора изготавливается с водяной или воздушной рубашкой. Закалочный газ или жидкость подаются через сходящиеся к оси реактора трубы, аналогичные узлу подачи газообразного сырья.

Оборудование для выделения порошков (циклоны, фильтры) и для нейтрализации вредных веществ выполняются из стандартных для технологий неорганических веществ устройств.

Источники питания электроэнергией и дуговые плазмотроны стандартизированы, их конструкции приведены в соответствующих справочниках.

2.6. Сертификация порошков, полученных по плазмохимической технологии.

Налажено промышленное производство плазмохимическими способами УДП Al_2O_3 , Y_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , AlN , TiN , ZrN , SiC , карбонитридов титана (2:1, 1:1, 1:2) и кремния (3:1, 1:1, 1:3), композиций в системах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$, ферритов, оксидных катализаторов.

Узел подачи сырья. Газофазное сырье подается через кран и его расход регулируется по показаниям ротаметра. Аналогично организуется подача жидкого сырья. При подаче сырья вдоль оси реактора, ввод — в виде простой трубы. Газообразное сырье чаще вводится сбоку, через систему сходящихся к центру отверстий. Порошковое сырье вводится обязательно в смеси с транспортирующим газом.

Схема узла разгрузки бункера включает либо вибратор, либо перемешивающее устройство. Последнее более эффективно для предупреждения сводообразования и

Технические условия на порошки должны включать следующие характеристики:

- химический состав;
- гранулометрический состав;
- насыпная плотность;
- уплотняемость (ГОСТ 25280-82);
- формируемость (ГОСТ 25280-82, ГОСТ 25282-82);
- текучесть;
- форма частиц;
- угол естественного откоса;
- упругое последействие;
- усилие выпрессовки;
- усадка при спекании.

В зависимости от исходного сырья и метода плазмохимической обработки порошки могут быть от ультрадисперсных до порошков размером частиц в сотни микрон. Это накладывает отпечаток на их свойства.

Порошки в рамках данной технологии получаются в результате либо конденсационных процессов (перевод металлов и других компонентов в пар с последующей конденсацией целевого продукта), либо пирометаллургического процесса (в твердой фазе в результате взаимодействия жидкой или твердой частицы с плазменным теплоносителем).

Свойства конденсационных порошков приведены в табл. 2.6.1-4. Из приведённых в таблицах данных видно, что плазмохимические УДП с размером частиц ≤ 50 нм имеют характерное уменьшение периода кристаллической решетки до 0,9%. При эффективной закалке синтезируются фазы с минимальной свободной энергией.

Особые свойства дисперсных материалов: повышенная химическая активность из-за развитой поверхности, склонность к электризации трением, легкость перехода во взвешенное аэрозольное состояние. Все эти свойства чреваты возникновением при работе с порошками ряда опасных последствий: саморазогревания, тления, искрения, способности внезапно воспламеняться или взрываться, проявлять токсические свойства.

2.7. Техника безопасности и охрана труда при плазмохимическом получении порошков

Исходные порошки металлов особенно склонны к воспламенению. Это свойство зависит от дисперсности, фракционного

Таблица 2.6.1
Структурные, фазовые и морфологические характеристики
синтезированных ультрадисперсных порошков

NN пп	Вещест во	Хим. со став, масс. %	Форма и размер частиц, Нм м ² /г	Фаза	Синго- ризация ния	Период крист. решетки, нм	Относит. измен. периода решетки $a = \frac{(a_n - a_0)}{a_n} * 100$ нм
1.	Si_3N_4	Si_3N_4 100%	Массивная	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Гекса- гон.	$a=0,7818,$ $c=0,5591,$ $c/a=0,7151;$ $a=0,7595,$ $c=0,2902,$ $c/a=0,3821$	$a^* = 0,04,$ $c^* = -0,04$
	Si_3N_4 плас- менны й	Si_3N_4 - 95,6% 94,9%	Сфе- рич. 181 Si_3N_4 - 10-60	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	"	$a=0,7592,$ $c=0,2904,$ $c/a=0,3825;$ $a=0,7651,$ $c=0,2877,$ $c/a=0,3760.$	$a^* = -0,74,$ $c^* = 0,8$
2	AlN массив					$a=0,3111,$ $c=0,4975,$ $c/a=1,5992;$ $a=0,3100,$ $c=0,4950,$ $c/a=1,5992$	$a^* = 0,35,$ $c^* = 0,50$
	Плас- менны й	AlN- 99%	Сферич. 82 гекса- гон. 10-45	AlN	"		
3	TiN массив.				ГЦК	$a=0,4243$	
	плас- менны й	TiN- 92,4%	Кубич., 43 тетра- Эдри	TiN	"	$a=0,4235$	$a^* = 0,19$

Таблица 2.6.1. (продолжение)

4	Al ₂ O ₃ массив плаз- менны й	Al ₂ O ₃ - 100%	Сферич. 140 5-40	α-Al ₂ O ₃ γ-Al ₂ O ₃	Ромбоз др. Тетраэ др.	a = 0,512, α = 55,25° a = 0,5570, c = 0,7700, c/a=1,3931	a * = 0,89, c * = 0,51
5	FeO массив. плаз менны й		Сферич. 160 10-50	FeO	Кубич. "-"	a = 0,4357 a=0,4336	a * = 0,48
6	Fe ₂ O ₃ массив. плаз- менны й	Fe ₃ O ₄ -94%	Сферич. 160 10-50		"-	a = 0,8390 a = 0,8360	a * = 0,36

Таблица 2.6.2
Свойства некоторых порошков, полученных переработкой
газофазных веществ в плазме

Целевой продукт	Исх.сырье	Ср.размер частиц,нм	Уд.поверх. порошка, м ² /г	Дополнит. обработка	Струк- тура	Примечание
TiN	TiCl ₄	10-50	10-95	-	Кубич. Кристал.	Примеси - Cl ₂ - 5%, O ₂ -0,5-5,0%
TiC	TiCl ₄ +CH ₄	10-150	8,7	Отжиг в атмосфере водорода при 770К	Кубич. Кристал.	"-
Si ₃ N ₄	SiCl ₄	30-40	6,0	Отжиг при 1430-1500К	>95% α-Si ₃ N ₄	"-
ZrO ₂	ZrCl ₄	60-90	-	-	Кристал.	-
Tв.p-p	TiCl ₄ +CH ₄ +	50	-	-	-	-
TiC _{0,4} N _{0,6}	+N ₂					

Таблица 2.6.3
Свойства порошков простых и сложных оксидов, полученных термолизом водных растворов солей в плазме

Целевой продукт	Исх. сырье	Фазовый состав продукта	Размер частиц, нм	Размер кристаллита, нм	Уд. поверхность, м ² /г
ZrO ₂	p-p Zr(NO ₃) ₄	α -ZrO ₂ -40% мас. β -ZrO ₂ -60% (тетрагон. метастабильный)	0,5-2,0	25-35	2-6
Стабилизир.	"	β -ZrO ₂	0,2-2,0	35-40	3-8
ZrO ₂	P-ры азотнокислых солей	50% Pb(Zr _{0,53} Ti _{0,47})O ₄	0,05-0,10	-	20
Шихта для пьезокерамики Zr-Ti-Pb	P-ры марганецсульфатных солей	+PbO,TiO ₂	0,05-1,00	45-50	1-3
Шихта для марганецниковых ферритов		Цинковый феррит			

Таблица 2.6.4

Свойства некоторых порошков, полученных переработкой веществ, взвешенных в потоке плазмы (твердофазовый синтез)

Целевой продукт	Исх. сырье	Ср. размер частиц, нм	Уд. поверхности порошка, м ² /г	Особенности кристал. структуры	Примечание
Si ₃ N ₄	Si	500-800	42-50	$\alpha+\beta$	Примесь Si _{ca} 2-4%об.
SiC	SiO ₂ +C _n H _m	120-300	17-65	Кубич. модиф.	Примеси C, SiO, SiO ₂
Тв.р-р TiC _{0,4} N _{0,6}	Ti+C _n H _m	40-50	24-30	"	Примесь C _{ca} ≤ 3%
Композит TiN-AlN	Ti, Al	-	22-39	-	Состав зависит от соотношения Ti/Al в сырье

состава, формы частиц, наличия оксидной пленки, присутствия слоя адсорбированных атомов, влажности порошка, концентрации кислорода, типа источника воспламенения. Особенно опасны свежеприготовленные порошки.

Характеристика условий труда при получении порошков:

- интенсивность инфракрасной радиации 1747-4200 Вт/м² (при распылении расплавов, использовании плазмотронов с открытой дугой, загрузка печей);
- уровень шума до 119 дБА в высокочастотном диапазоне (электродуговые печи, дуговой плазмотрон);
- запыленность УДП (до 80-120 мг/м³ даже при наличии местной вентиляции);
- присутствие оксидов азота и озона (достигают концентрации 24 и 220 мг/м³, соответственно);
- при использовании аргона в плазме яркость плазменного шнура достигает 2000 лк (на рабочем месте).

При проектировании оборудования необходимо предусматривать средства защиты от данных вредных воздействий с учетом допустимых норм.

Конструктивные меры должны предусматривать максимальную поточность, изолированность персонала от источников вредных воздействий, оптимальный выбор видов сырья и методов плазменной обработки.

Защита от действия электромагнитного поля. Предельно допустимая напряженность электромагнитного поля по ГОСТ 12.1.006-76 не должна превышать на рабочем месте:

- 50 В/м — частота 60 кГц ... 3 МГц
- 20 В/м — 3 МГц ... 30 МГц
- 10 В/м — 30 МГц ... 50 МГц
- 5 В/м — 50 МГц ... 300 МГц

По магнитной составляющей:

- 5 А/м — частота 60 кГц ... 1,5 МГц
- 0,3 А/м — 30 МГц ... 50 МГц

Задача осуществляется путем экранирования или удаления рабочего места от источника.

Для защиты от светового излучения используются светофильтры по ГОСТ 9497-60.

Допустимые уровни звукового давления и уровни звука на постоянных рабочих местах в производственных помещениях и на территории предприятий приведены в табл.2.7.2.

Пыль образуется в результате двух процессов:

Таблица 2.7.1.
Показатели воспламеняемости и взрываемости

Вещество	Ср.раз- мер частиц мкм	Порошок в слое		Взвешенная в воздухе пыль					
		Темпе- ратура само- воспл., °C	Темпер- атура воспла- меняе- мости, °C	Воспламеняемость		Взрывчатые св-ва			Макс скор. нарастан- ия давле- ния, кгс/см ² с
				Темпе- ратура воспла- меняе- мости °C	Миним. энер- гия воспи- лам., мДж	Нижн конц. преде л, г/м ³	Макс. давл. при взрыве, кгс/см ²		
Алюминий	20-44	470	-	465	0,047	25	8	1400	
Вольфрам	74	460	620	780	-	-	-	-	
Железо карбо- нильное	50-74	310	500	320	20	105	3,0	170	
Магний	71-74	490	420	450	0,025	10	6,6	630	
Титан	10-40	510	397	330	10	25	5,0	700	
Цирконий	3-6	190	180	20	5	40	4,5	445	

Таблица 2.7.2.

Уровни звукового давления (дБ) для среднегеометрических частот (Гц)								Уровни звука, дБ
63	125	250	500	1000	2000	4000	8000	
99	92	86	83	80	78	76	74	85

- пиromеталлургических превращений (пыль или аэрозоль конденсации);
- холодной обработки материалов (диспергирования, просева, транспортировки, разгрузки измельченных материалов).

Типичные концентрации пыли на технологических переделах:

- дозирование порошкообразного сырья — 20 мг/м³;
- загрузка и выгрузка размольного оборудования — 90...5300 мг/м³;
- просев готового продукта — 8...130 мг/м³;
- упаковка готовой продукции — 33...120 мг/м³.

Требования к технологиям: поточность, укрытость, местная вентиляция со скоростями >1 м/с.

Таблица 2.7.3
ПДК (мг/м³) аэрозолей металлов и их соединений

Алюминий (оксид, сплав)	2,0	Соединения молибдена	
Бериллий и его соединения	0,001	(аэрозоль водного р-ра)	2,0
Ванадий оксиды	0,1	пыль	4,0
Феррованадий	1,0	Мышьяковый ангидрид	0,3
Вольфрам (карбид)	6,0	Никель, оксид	0,5
Германий (оксид)	2,0	Свинец, соединения	0,01
Оксиды железа	6,0	Селенистый ангидрид	0,1
Восстановленное железо	6,0	Оксиды тантала	10,0
Окись кадмия	0,1	Оксиды титана	10,0
Оксид кобальта	0,5	Оксиды хрома	2,0
Медь	0,5	Хром	2,0
Оксид меди	0,1	Феррохром	2,0
Карбид бора, карбид кремния	6,0	Оксид цинка	5,0
		Цирконий, соединения	5,0
		Фторцирконат	1,0

Таблица 2.7.4
ПДК (мг/м³) пыли тугоплавких безкислородных соединений

Бориды	TiB ₂	2,0	Сульфиды	MoS ₂	10,0
	ZrB ₂	2,0		WS ₂	10,0
	Cr ₃ B ₄	1,0	Селениды	NbSe ₂	4,0
	B ₄ C	2,0		MoSe ₂	4,0
Карбиды	SiC	5,0		WSe ₂	2,0
	TiC	10,0	Теллуриды	MoTe ₂	0,1
	ZrC	5,0		WTe ₂	0,01
	Cr ₃ C ₂	4,0	Карбониды	Mo(CO) ₆	1,0
	WC	6,0		W(CO) ₆	2,0
Силициды	TiSi ₂	4,0			
	MoSi ₂	4,0			
	WSi ₂	6,0			
Нитриды	BN	6,0			
	Si ₃ N ₄	6,0			
	TiN	4,0			
	ZrN	4,0			
	AlN	6,0			
	NbN	10,0			

Систематическое воздействие пыли приводит вначале к росту ряда неспецифических заболеваний (грипп, ангина, катаральные воспаления верхних дыхательных путей). Специфические воздействия связаны с химической природой пыли. Неспецифические заболевания развиваются в бронхиты, пневмонию, потерю обоняния.

Специфическая патология делит вредное действие элементов на три группы:

1. Fe, W, Nb, Sb и т.п. — патология органов дыхания;
2. Cr, Mo, V, No, Co, Cu, Ag, Cd и т.п. — патология органов дыхания и внутренних органов;
3. Hg, Pb, Mn и т.п. — общий токсический эффект.

Пневмоногенетическое действие оказывают элементы: В, С, N, So, Pb, Sn, Au, Hf, Ta, W, Re.

Химические отравления: O, Al, P, S, Na, K, Ca, Zn, Se, Ti, Co, Ni, Ga, Ge, Sn, Ag, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, In, Ba, La, Os, Ir, Pt.

Острые отравления: Li, Be, Mg, F, Cl, Cu, V, Cr, Mn, As, Se, Br, Cd, Sb, Te, I, Hg, Te, Pb, Bi.

Литература к главе 2

1. Низкотемпературная плазма. Т.4. Плазмохимическая технология. Отв.ред. В.Д.Пархоменко, Ю.Д.Третьяков. Новосибирск: Наука, СО, 1991, 392 с.
2. Плазмохимические реакции и процессы. Отв.ред. Л.С.Полак. М.: Наука, 1977, 320 с.
3. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. Сб.статей. М.: Наука, 1973.
4. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. - М.: Мир, 1972. - 551 с.
5. Моссэ А.Л., Буров И.С. Обработка дисперсных материалов в плазменных реакторах. Минск: Наука и техника, 1980. - 208 с.
6. Низкотемпературная плазма. Т.8. Плазменная металлургия. Новосибирск: Наука, 1992. - 265 с.
7. Низкотемпературная плазма. Т.12. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение. Новосибирск: Наука, 1995, 344 с.

Глава 3.

ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Получению функциональных порошков всегда предшествует стадия получения гомогенной смеси исходных веществ. Наиболее технически простые способы их получения основаны на использовании газообразной (см. гл. 2) и жидкой фаз.

Если требования к функциональным порошкам не допускают их нагрева до высоких температур на стадии приготовления, то в качестве жидкой гомогенизирующей среды используют растворы.

При получении крупнозернистых порошков мелкокристаллической (а при желании и аморфной структуры) используют расплавы.

Общность исходного фазового состояния сырья предопределяет общность технологических приемов при его диспергировании и на других технологических стадиях получения функциональных порошков. В эту группу технологий можно включить распылительную сушку, гидротермальный и криохимический синтез порошков, диспергирование расплавов.

3.1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

3.1.1. Физико-химические свойства воды как растворителя при синтезе функциональных порошков

Три атома, составляющие молекулу воды, образуют равнобедренный треугольник с длинами сторон O-H – 0,96 Å (пар), 0,99 Å (тв.) и углом близким к октаэдрическому – 109°0' (104° – в паре, 109° – во льду).

Электронная структура представляется в виде восьми внешних электронов, движущихся по четырем эллиптическим орбитам. Оси двух орбиталей совпадают с направлением связи O-H, а двух других лежат в плоскости, перпендикулярной плоскости H-O-H. Оси четырех орбиталей направлены к вершинам правильного тетраэдра, центр которого совпадает с центром атома кислорода и молекулы в целом. Электроны двух орбиталей, лежащей в плоскости перпендикулярной связи O-H, формируют "свободную пару" электронов, создающую свободную электронную плотность и осуществляют связь между молекулами в жидким и твердом состояниях.

В результате – элементарной единицей структуры воды является тетраэдр (рис. 3.1.1). Тетраэдры могут соединяться на 1/4 зеркальносимметрично, а на 3/4 – центральносимметрично (рис. 3.1.2).

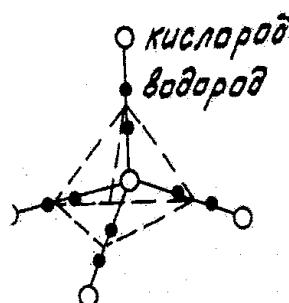


Рис. 3.1.1. Структура тетраэдра $[\text{OH}]_4^-$.

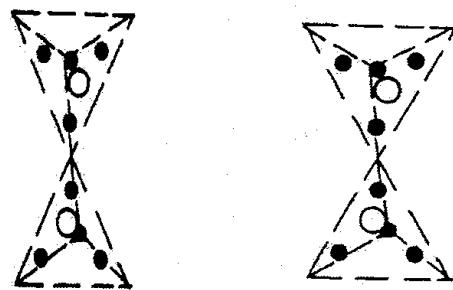
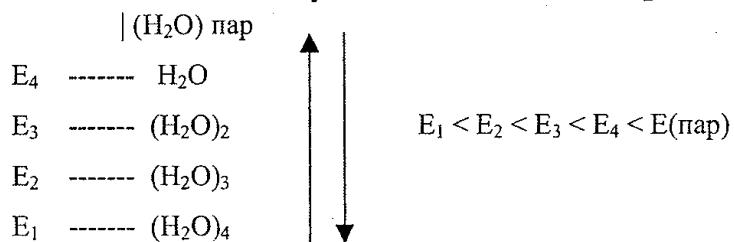


Рис. 3.1.2. Варианты соединения тетраэдров в структуре воды.

Анализ кривых радиального распределения для воды делает возможным предположить, что при плавлении льда происходит изменение характера водородной связи (оны изгибаются), что приводит к непрерывной вариации расстояний между молекулами. Второе предположение состоит в том, что вода - это смесь нескольких различных по своим энергетическим и структурным состояниям типов молекул.

В модели Б.Немети и Г.Шерага предполагается, что в жидкой воде есть различные типы ассоциаций, характеризующихся определенной энергией: самый низкий уровень энергии соответствует молекулам воды с четырьмя водородными связями, затем с тремя, двумя, одной и, наконец, самый высокий энергетический уровень отвечает молекулам воды без водородных связей:



Т.е. изолированные молекулы воды связываются водородными связями и переходят на более низкий энергетический уровень. При этом освобождается энергия, которая расходуется на диссоциацию ассоциированных молекул. Эти переходы осуществляются спонтанно. Модель называется "модель мерцающих скоплений".

Развивая идею Бернала, Самойлов представил модель воды как сетку молекул, соединенных водородными связями, в промежутках между которыми находятся свободные молекулы (при 0°C таких мест ~40% объема).

Образование водородных связей возмущают собственные О-Н колебания, что приводит к появлению как кислотной, так и щелочной диссоциации:



Это равновесие определяется константой:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 10^{-14} \quad \text{— ионное произведение воды.}$$

При повышении температуры ионное произведение растет (например, при 200°C — K ~10⁻¹¹), т.е. растет концентрация [H₃O⁺] и [OH⁻]. Так как вода имеет две не поделенные электронные пары на атоме кислорода, то она отдает одну не поделенную пару окислителю и потому может быть восстановителем. Молекула воды может быть и акцептором электрона (т.е. при некоторых конфигурациях структуры является окислителем).

При повышении давления структура жидкой воды теряет льдо-подобный каркас, что делает воду более текучей и более химически активной.

Анализ дифракционных, спектральных, термодинамических и транспортных характеристик воды показывает существенное изменение молекулярного строения жидкости при температурах 200-250°C, что, по-видимому, связано с разрушением низкотемпературной системы молекулярных связей. При плотностях закритической воды более 0,3 г/см³ сохраняются достаточно прочные водородные связи между молекулами воды. Доля мономерных молекул в парах при 400°C и 10 МПа (плотность флюида 0,036 г/см³) составляет около 50%. То есть и для высокотемпературной воды сохраняется структурированность.

Структура воды находит свое продолжение и в структуре растворов. Под структурой раствора понимается система молекулярных связей, характеризующаяся ближней упорядоченностью взаимодействующих частиц и молекул растворителя, которая обладает относительной устойчивостью во времени и в пространстве и отвечает наиболее вероятному распределению частиц. Дальний порядок в растворах, так же как в чистых жидкостях, нарушен тепловым движением.

Знание структуры раствора предполагает установление среднестатистического взаиморасположения частиц в пределах ближней упорядоченности (элементарные структурные образования) и определение концентрационных пределов сохранения однотипной ближней упорядоченности частиц, либо законов трансформации структурных образований при изменении концентрации и других параметров состояния.

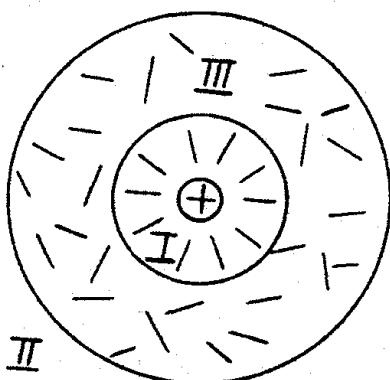


Рис. 3.1.3. Схема структурных областей вблизи иона примеси в растворе. I – ионная зона; II – зона собственной структуры воды; III – зона деструктурированной воды.

По мере повышения концентрации раствора структура воды меняется в соответствии со схемой рис. 3.1.3, когда размер зон I и III увеличиваются, а размер зоны II уменьшается.

Таким образом, концентрированный раствор содержит кристаллогидраты (зоны I + III), имеющие структуру, близкую к кристаллической структуре чистого кристаллогидрата.

Структура раствора – это определенная относительно устойчивая в пространстве и времени упорядоченность расположения взаимодействующих друг с другом растворенных частиц и молекул растворителя относительно произвольно выбранной частицы.

Определяющими элементами структуры раствора является координация молекул растворителя около растворенной частицы. Сольватация частиц (электростатическое взаимодействие ионов с диполями молекул растворителя) и структура раствора находятся в тесной взаимосвязи. Чем более развита структура растворителя, тем сильнее он сольватирует полярные ионы.

Для количественной характеристики структурных изменений растворителя в процессах сольватации и растворения используют величину энтропии. Изменение энтропии молекул растворителя связано со следующими процессами:

- физическим переходом иона в раствор, которое приводит к изменению взаимного расположения молекул растворителя за счет образования полостей вокруг него;
- взаимодействием заряженной частицы с растворителем, которое приводит к нарушению взаимной упорядоченности его молекул (энтропия увеличивается);

Для воды экспериментально и теоретически обнаружены кластеры состава $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n=2-40$. Большие значения n встречаются при низких температурах (~77 К). Наиболее устойчивые значения $n=2, 3, 4, 5, 6, 8, 12$.

Внесение заряженной частицы в кластер из молекул воды приводит, естественно, к резкой перестройке их структуры. Все молекулы воды, образующие небольшие ($n \leq 15$) кластеры, сильно ориентированы полем иона. Для ионов натрия наиболее часто встречаются $n=6$ и 7 ; для ионов калия – более характерно $n=7$.

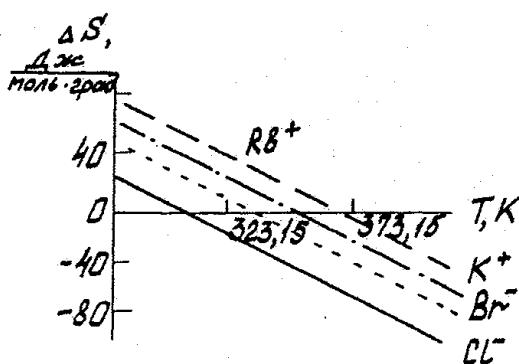


Рис. 3.1.4. Зависимость изменения энтропии жидкости от температуры для некоторых одноатомных ионов.

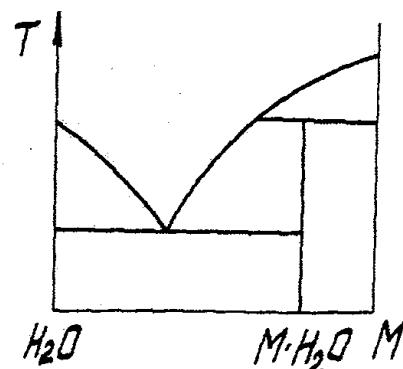


Рис. 3.1.5. Фазовая диаграмма системы H_2O - M с инконгруэнтной точкой для гидрата $M \cdot H_2O$.

- взаимодействием иона с растворителем, приводящим к упорядочению его молекул (энтропия уменьшается);
- ограничением степени свободы их вращения для многоатомных и комплексных ионов;
- стабилизацией структуры воды в водных растворах из-за дополнительного упрочнения водородной связи между ее молекулами.

Общий знак изменения энтропии зависит от суммы этих факторов, температуры, состава растворителя и от способности к сolvатации.

Если энтропийный вклад ($-T\sum\Delta S$) отрицателен, то растворимость увеличивается, а при положительном значении — падает с ростом температуры. Для воды при $0^\circ C$ ΔS растворения для неполярных веществ равна нулю. С ростом температуры вода переходит от растворителя внедрения ($\Delta S = 0$) к растворителю замещения ($\Delta S > 0$), т.е. вода для каждой температуры — специфический растворитель с индивидуальными свойствами.

Фазовые равновесия в растворах. Фазовые равновесия в растворах в координатах "концентрация — температура" отображаются в виде диаграмм. Например, рис. 3.1.5 — фазовая диаграмма системы H_2O - M с инконгруэнтной точкой для гидрата $M \cdot H_2O$.

Для трехкомпонентной системы (т.е. для двух солей + растворитель.) используются треугольные фазовые диаграммы (рис.3.1.6), на которых изображены изотермические фазовые диаграммы системы двух солей и воды.

На рис. 3.1.6 обозначения соответствуют: I — области ненасыщенных растворов солей в воде; II — области существования твердой соли А и насыщенного раствора; III — то же для В; IV —

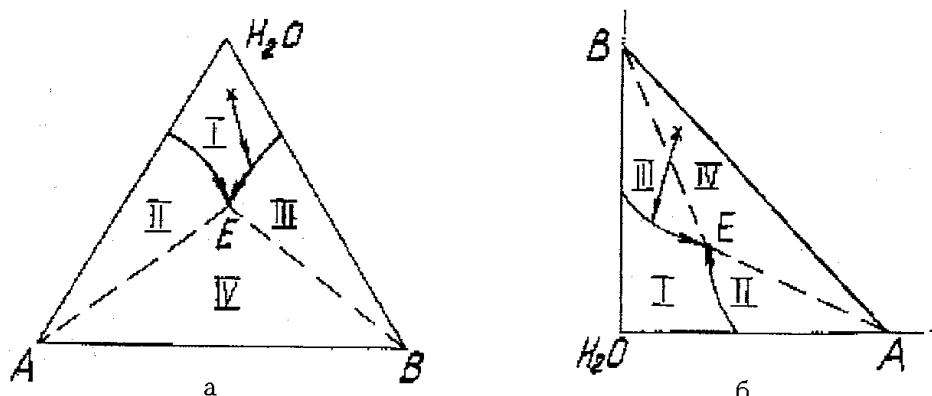


Рис. 3.1.6. Варианты представления фазовой диаграммы тройной системы с участием воды.

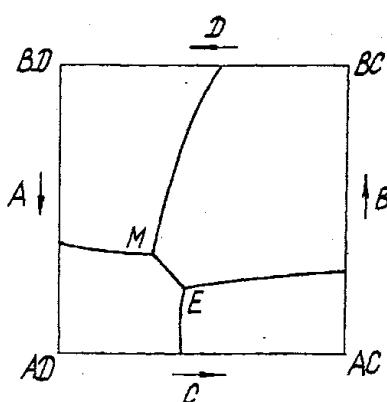


Рис. 3.1.7. Диаграмма фазовых равновесий в четверной системе для изотермического сечения.

равновесию раствора с парами солей, точки М и Е — равновесию раствора с твердыми солями. Любая точка внутри 4-х угольника отвечает 100M смеси.

Вода является наиболее дешевым и потому чаще всего используемым растворителем. Технология функциональных порошков из водных растворов основана на использовании особенностей структуры, физических и химических свойств воды, которые в обобщенном виде представлены на Р-В-Т диаграмме состояния воды (рис. 3.1.8).

На диаграмме линия АВ отвечает равновесию жидкость-пар (выше пар полностью сконденсирован в жидкость); точка В — критическая точка (374°C , 21,8 МПа). Выше точки В газ и жидкость неразличимы. АС — линия возгонки льда (выше — лед, ниже — пар). АД — зависимость температуры плавления льда от

области равновесия смеси двух солей и их насыщенных растворов, отвечающих составу точки Е.

Концентрации при прямоугольных координатах откладывают в виде количества растворенных веществ в 100 г или 100M растворителя.

Для четверной системы чаще всего применяют изображение обратимой системы типа: $\text{AD} + \text{BC} = \text{AC} + \text{BD}$ (рис.3.1.7).

При этом замкнутые площади диаграммы соответствуют равновесию раствора с заданным количеством растворителя с одной солью, кривые —

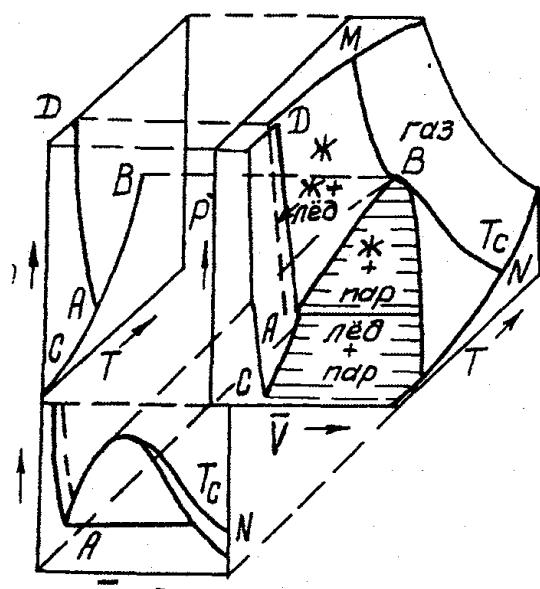
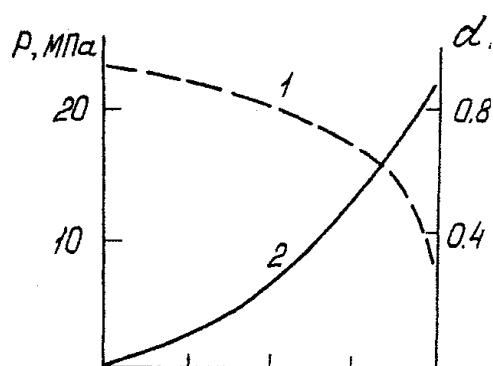
Рис. 3.1.8. Диаграмма P - V - T для чистой воды.

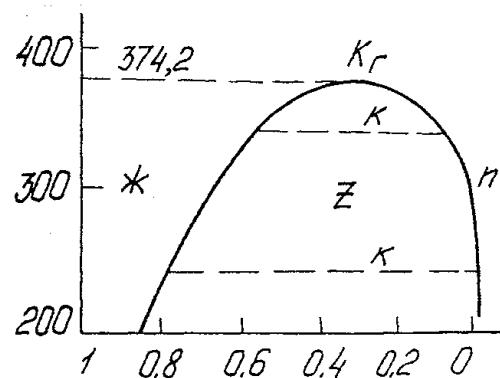
Рис. 3.1.9. Соотношение между плотностью (1) и парциальным давлением (2) насыщенного водяного пара.

давления (вода при замерзании расширяется). A — тройная точка ($0,0099^{\circ}\text{C}$, $610,5 \text{ Па}$).

Область гидротермальных давлений и температур, согласно определению, снизу ограничена давлением $0,1 \text{ МПа}$, и $T = 100^{\circ}\text{C}$, а сверху — давление и температура неограничены.

Всеобщее признание получили значения Осборна и др., опубликовавших данные для критических температуры ($t_{kp} = 374,15^{\circ}\text{C}$), давления ($P_{kp} = 22,565 \text{ МПа}$) и объема ($V_{kp} = 3,1 \text{ см}^3/\text{г}$) воды. На рис. 3.1.9 показана, определенная Дорсеем, диаграмма зависимости температуры от плотности и упругости водяного пара.

Изменение плотности воды вблизи критической точки показано на рис. 3.1.10. На кривой слева представлена плотность жидкой, а справа — плотность существующей газообразной фазы в зависимости от t $^{\circ}\text{C}$, причем снижение плотности жидкой фазы до точки K_r происходит с меньшей скоростью, чем возрастание плотности газообразной фазы в направлении K_r . Вблизи критической точки ($374,15^{\circ}\text{C}$) небольшие изменения температуры вызывают очень сильные колебания плотности, чем обеспечивается хорошее перемешивание.

Рис. 3.1.10. Изменение плотности воды вблизи критической точки слева от K_r — жидкость, справа — пар.

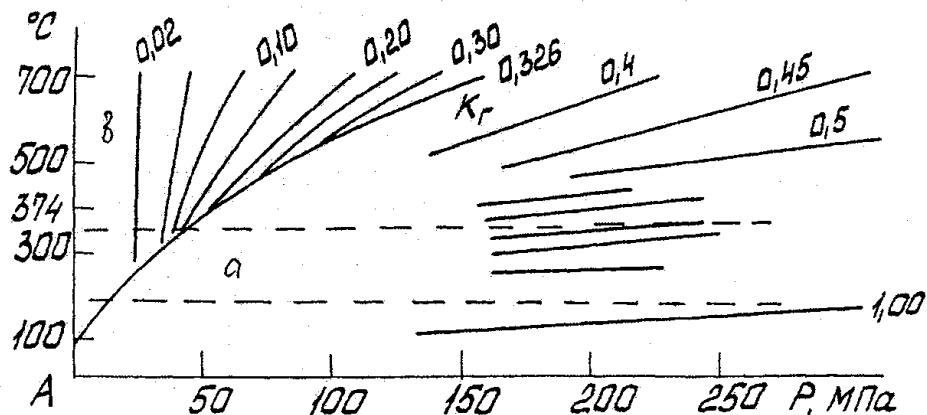


Рис. 3.1.11. Диаграмма состояния воды по Кеннеди.

В гетерогенной области Z одновременно существуют жидккая и газообразная фазы со значениями плотности, соответствующими пересечениям прямых K с температурной зависимостью плотности жидкости и газа.

Согласно правилу фаз, в двухфазной области Z каждой температуре соответствует свое давление насыщения паров воды. Двухфазная область может существовать при температуре не выше критической. В однофазной области давление и температуру можно задавать независимо друг от друга. Жидкая и газообразная фазы здесь не различаются.

Так как гидротермальные процессы почти всегда проводятся при постоянном объеме и абсолютное количество растворенного вещества остается небольшим, давления равновесия и плотности, справедливые для чистой воды, можно перенести, не совершая большой ошибки, на водные смешанные фазы.

На диаграмме состояния воды (рис. 3.1.11), составленной Кеннеди, видна кривая равновесия AK_r , которая разделяет жидкую (a) и газообразную (v) фазы. Если точка, представляющая систему, находится в области "a", то имеющийся в распоряжении объем полностью заполнен водой, если же она находится в зоне "v", то объем целиком заполнен паром. Если точка падает на кривую AK_r , то между жидккой и газообразной фазами существует равновесие, т.е. в замкнутом объеме давление пара зависит только от температуры.

Диаграмма одновременно поясняет также отношение между температурой, степенью заполнения и плотностью. Если, например, при комнатной температуре автоклав заполнен водой на 20 % об., то при нагревании вода постепенно переходит в состояние пара, при 370°C остается одна фаза с плотностью $0,2 \text{ г}/\text{см}^3$. Если же выбрана высокая степень заполнения (80% об.), то при 245°C

наступает полное заполнение, т.к. изохора кривой давления пара AK_r , соответствующая плотности $0,8 \text{ г/см}^3$, берет начало у 245°C . Дальнейшее повышение температуры при степени заполнения 80% об., способствует увеличению давления, которое уже при 300°C достигает 200 МПа.

В случае небольшой степени заполнения давление возрастает медленно. В соответствии с этим при известной начальной степени заполнения по диаграмме можно достаточно точно судить о состоянии системы при любой температуре.

Для изучения всех диффузионных процессов, подвижности ионов и скорости реакции во время гидротермального синтеза (ГТС) очень важно знать изменение вязкости с температурой.

В таблице даны значения вязкости воды в области высоких температур. Точность этих данных невелика и они могут служить лишь для качественной оценки вязкости, ожидаемой при эксперименте.

Экспериментальное определение растворимости при высоких температурах и давлениях из-за сложности эксперимента не отличаются точностью, что вызвано в том числе высокой коррозионной активностью воды по отношению к материалу автоклава.

Многочисленными исследователями установлено, что при увеличении давления и температуры вещества, известные при нормальных условиях как легкорастворимые, например, хлорид и сульфат натрия, становятся трудно растворимыми, а вещества

Таблица 3.1.2
Значения вязкости воды при высоких Р и Т ($\text{пз}\cdot 10^4$).

Температура, $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3					
	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
400	3,0	3,7	5,3	7,1	9,2	10,7
500	3,5	3,9	5,3	7,0	8,7	10,3

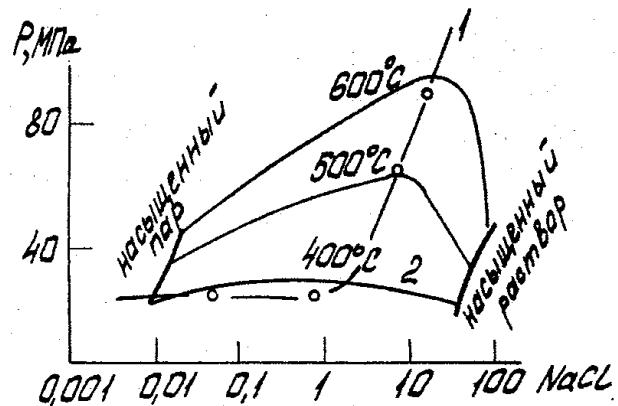


Рис. 3.1.12. Диаграмма составов сосуществующих газа и жидкости в системе $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ по Сорирану и Кеннеди. 1 — изменение положения критической точки для раствора; 2 — линия отделяющая области газообразного и жидкого состояний.

обычно нерастворимые, как, например, сульфат бария и кварц, растворяются лучше.

Растворенные вещества меняют поведение воды (температуру и давление в критической точке).

Слабо летучие соединения в гидротермальных условиях растворяются либо без критической точки (галоиды, нитраты, силикаты), либо с критической конечной точкой (оксиды, карбонаты, сульфаты). Выше критической точки плотность воды резко падает, вместе с ней падает и растворимость (до нуля при низких давлениях, но может резко повышаться при высоких давлениях).

Гидротермальные реакции осуществляются при участии воды, действующей как катализатор в трех основных направлениях:

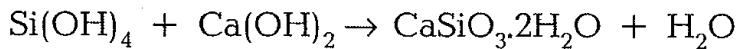
- растворении исходных веществ (резко увеличивается растворимость);
- содействии диффузии;
- увеличении скорости образования зародышей и роста кристаллов.

В гидротермальных условиях скорость реакции увеличивается в $10^8\text{-}10^{13}$ раз.

Механизм гидротермальных реакций с участием кремнезема. В зависимости от температуры, давления, pH, присутствия солей и других условий, кремнезем может существовать в растворе как в виде простых ионов или молекул, так и в виде сложных полимерных частиц. При нормальных условиях кремнезем переходит в раствор в мономерной форме, как кремневая кислота Si(OH)_4 , или при больших значениях pH — как силикатный ион. Повышение температуры приводит к резкому возрастанию количества мономерной формы. Т.е. растворение твердой SiO_2 приводит как к гидратации, так и деполимеризации. Кремнекислота, перешедшая в раствор, затем претерпевает полимеризацию с отщеплением воды и образованием различных молекул поликремневых кислот. Преобладание той или иной формы поликремневой кислоты и соотношение между ними определяется:

- величиной pH раствора;
- температурой;
- общей концентрацией кремния в растворе;
- присутствием катализаторов и солей.

В результате случайного столкновения в растворе молекул Si(OH)_4 и гидратированного катиона, образуется активированный комплекс. Например,



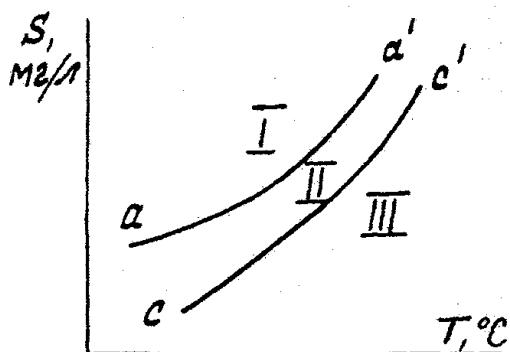


Рис. 3.1.13. Положение метастабильной области кристаллизации. aa' — граница спонтанного роста; cc' — кривая растворимости; I — область лабильных растворов; II — область метастабильных растворов; III — область стабильных растворов.

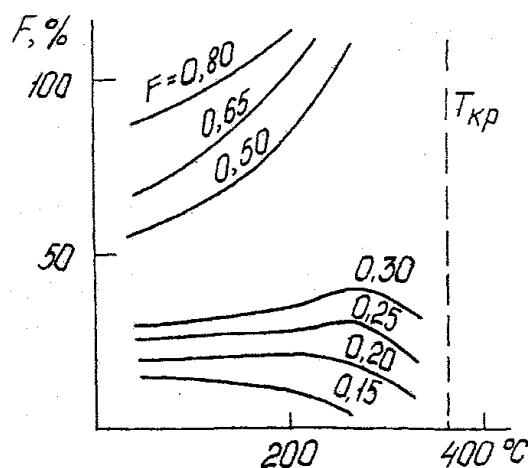


Рис. 3.1.14. Влияние степени заполнения на положение границы жидкость—пар в гидротермальном реакторе.

Затем этот комплекс полимеризуется и обезвоживается с образованием соответствующего силиката.

В основе любого технологического процесса получения кристаллических веществ из раствора (расплава) лежит понятие о метастабильных растворах.

Кристаллизация из растворов чаще всего организуется за счет градиента температур, когда в области температур T_2 вещество находится в растворе, а в области T_1 ($T_2 > T_1$) раствор пересыщен и из него выделяются кристаллы.

Фундаментальное понятие в технологии гидротермального синтеза — это коэффициент заполнения. Зная коэффициент заполнения при заданной температуре можно определить давление:

$$F = V_p / (V_a - V_m) \quad (3.1.36)$$

где V_a — внутренний объем реактора, см³; V_m — суммарный объем шихты, арматуры, затравок и т.д.; V_p — объем заливаемого раствора.

Имеется таблица, увязывающая P , T , F для воды. При этом для водных растворов электролитов значения P при $T = \text{const}$, $F = \text{const}$ будут лежать ниже, чем для чистой воды.

Если температура опыта будет выше критической, то в реакторе при любых значениях будет одна фаза, плотность которой соответствует величине F и температуре. Если же температура ниже критической, то сначала надо определить соотношение жидкой и паровой фазы с помощью рис. 3.1.25 и 3.1.26.

Каждая кривая показывает поведение границы между жидкостью и паром по мере повышения температуры. Например, если

$F=0.3$, то при нормальных условиях 30% реактора занимает жидкость, 70% — пар и воздух. По мере роста температуры уровень жидкости повышается (вода расширяется) и при 300°C он равен 38%. Дальнейшее повышение температуры увеличивает плотность пара и снижает уровень жидкости. При 368°C граница Ж-Г исчезает и полость реактора заполняется паром плотностью 0.3. Такой же характер поведения жидкости наблюдается в интервале $0 < F \leq 0.32$. При $F > 0.33$ картина иная. В этом случае по мере роста температуры уровень жидкости повышается и, наконец, при 200°C (для $F=0.8$) пар исчезает. Реактор заполнен жидкостью с плотностью 0.8, а выше T_{kp} — флюидом с плотностью 0.8.

В растворах критическая температура может быть на $30\text{--}50^{\circ}\text{C}$ выше, чем у чистой воды. Структура сверхкритического состояния изучена плохо, но, по-видимому, близка к структуре газов с высокой плотностью. Все многообразие водно-солевых систем можно разбить на два типа: системы без критической точки и системы с наличием критических явлений (рис. 3.1.15).

В первом типе растворимость непрерывно увеличивается вплоть до температуры плавления второго компонента (точка В). Температурный коэффициент растворимости положителен. Давление насыщенных растворов лежит либо ниже (точка С'), либо выше (точка С'') критического давления чистой воды К'. Выше кривой АВС лежит область существования ненасыщенных растворов, ниже — область трехфазного равновесия соль — насыщенный раствор — пар. Выше кривой АК'К'' находится однофазная область надkritического флюида. Данных о положении этой линии мало.

Во втором типе систем с повышением температуры растворимость уменьшается. Максимум давления пара насыщенных растворов отсутствует. Критическая кривая К'К'' прерывается кри-

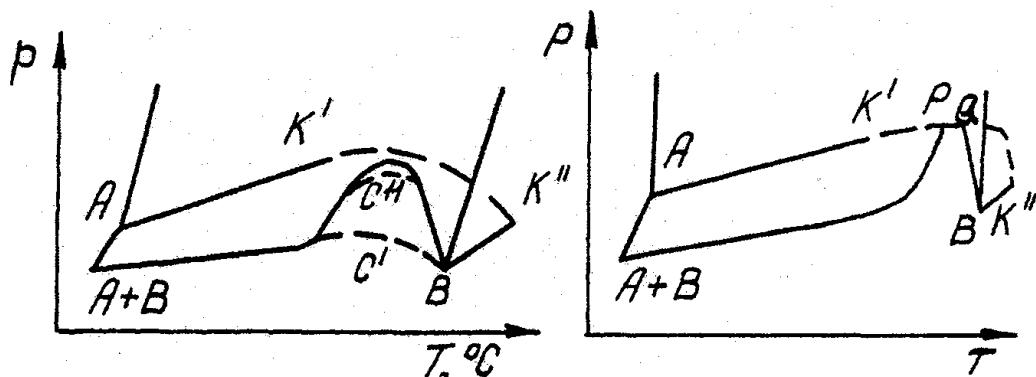


Рис. 3.1.15. Два типа водно-солевых систем по Равичу: а) первый тип; б) второй тип. К' — критическая точка чистой воды; К'' — критическая точка чистой соли; С', С'' — критические точки растворов; А, В — точки трехфазного равновесия.

вой растворимости АВ в точках Р и Q, т.е. в двух критических точках. В температурном интервале К'Р—PQ существуют либо ненасыщенные растворы (флюид), либо двухфазная область (флюиднокристаллическая соль), что определяется давлением.

Рассмотрим трехкомпонентную систему А-В-Н₂O, где А — соединение, образующее с водой систему второго типа, а В — систему первого типа (рис. 3.1.16).

При малом содержании компонента А вся трехкомпонентная система ведет себя как система второго типа. При высоком содержании компонента А система ведет себя как система второго типа. Это правило распространяется на случай, когда компонент В обладает незначительной растворимостью (оксиды, кварц, силикаты, сульфиды и т.п.). Граница между областями — точка C_i (излом на S-образной кривой). Причина в том, что выше C_i структура воды отвечает структуре кристаллогидрата, а ниже — структуре водного разбавленного раствора.

Изображение фазовых диаграмм при анализе процессов гидротермального синтеза отличается от способов применяемых для безводных систем. Уже для трехкомпонентной системы А+В+Н₂O требуется построить фигуру в четырехмерном пространстве. При переводе этой фигуры на плоскостное изображение используют серию изотермических-изобарических сечений. Для упрощения используют ряд приемов:

- стараются работать в условиях равновесия кристалл-жидкость;
- температуру в системе поддерживают ниже температуры солидуса;
- вода принимается в избытке и ее содержание не учитывается;
- при синтезе в экзоклаве (т.е. в реакторе, в котором давление создается за счет внешнего компенсирования) содержание воды учитывается (при этом строят изобарически-изотермическое сечение).

Для изображения результатов для трехкомпонентных систем с двумя трудно летучими фазами иногда применяется метод наложения разных типов диаграмм. Например, для системы MgO—SiO₂-Н₂O (рис. 3.1.17). Слева от кривой, точки В и S соединены

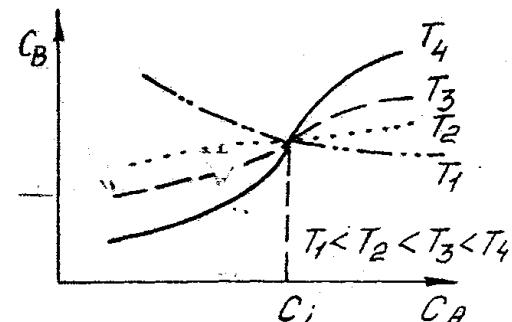


Рис. 3.1.16. Изотермы растворимости компонента В в растворе компонента А (правило Равича). C_A, C_B — растворимость соответствующего компонента.

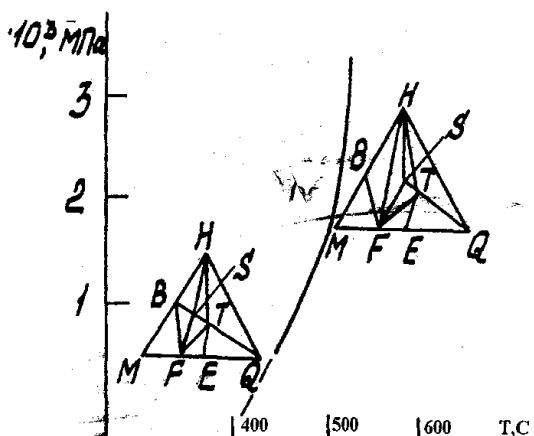


Рис. 3.1.17. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{MgO}\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Кривая показывает взаимосвязь между T и P равновесного состояния: бруцит (B) + серпентин (S) \rightarrow форстерит (F) + вода (H)

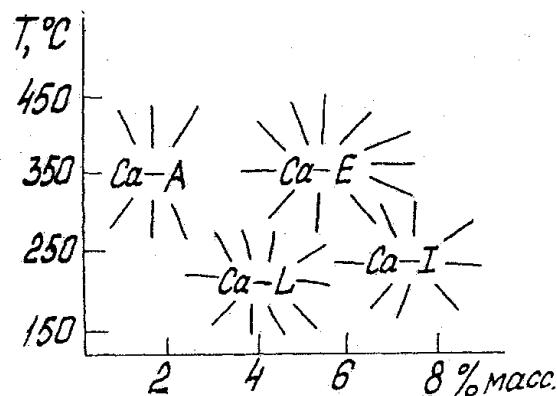


Рис. 3.1.18. T - p диаграмма для системы $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Ca-A — бемит AlOOH ; Ca-E — кубический анальцим; Ca-L — гармотом; Ca-I — эпистильбит.

прямой, а F и H не соединены. Следовательно, в области слева бруцит и серпентин могут сосуществовать, а форстерит и вода — нет. Справа от кривой линия B-S отсутствует (т.е. эти фазы не сосуществуют), а H и F соединены, т.е. изменения касаются не вида возможных фаз, а их сосуществования.

При построении диаграмм четырехкомпонентных систем используют аналогичный принцип, но вместо треугольника строят тетраэдры, которые проектируют на основание безводного треугольника.

Можно изображать равновесия в виде T - p диаграмм. Например, для системы $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3.1.18).

Можно изображать сложные гидротермальные системы в виде N - C диаграмма (N — отношение компонентов в шихте, C — концентрация растворителя). Такие диаграммы определяют граничные условия монофазного синтеза при постоянных температурах и давлениях. Можно строить P - C и P - N диаграммы, на которых также изображаются монофазные области.

Наиболее полно и глубоко разработаны режимы ГТС α -кварца. Методика, применяемая при выращивании большинства кристаллов, аналогична разработанной для кварца.

Шихта помещается на дно автоклава, а в верхней части (в зоне роста) помещают монокристаллические затравочные пластинки материала. Определенную часть свободного объема реактора заполняют щелочным раствором, например, 0,5М NaOH .

Нижнюю часть вертикального реактора нагревают до более высокой температуры, чем верхнюю часть – зону роста, в которой температура также поддерживается постоянной.

При повышении температуры уровень раствора поднимается, давление растет и, в конце концов, при температуре, не превышающей критическую температуру воды (374°C), сосуд целиком заполняется жидкой фазой. Даже при температуре выше 374°C система, вероятно, все еще остается жидкой. И даже при температуре выше критической точки, когда среда по определению газообразная, по своей плотности, растворяющейся способности и многим другим свойствам, она больше похожа на жидкость.

Поэтому, в случае разбавленных растворов, плотность растворителя приблизительно равна степени заполнения. Давление определяется температурой, ее распределением и исходной степенью заполнения сосуда.

Подобрав температуру, давление и перепад температур в зоне растворения и роста, можно получить заметные скорости роста кристаллов.

Для гидротермального выращивания кристаллов необходимо выполнить следующие условия:

1. Подобрать растворитель, давление и температуру, при которых кристалл термодинамически устойчив и достаточно растворим. При этом не должно быть чрезмерного зародышеобразования на стенках или в объеме сосуда. Обычно достаточно растворимость в пределах 2-5%.
2. Обеспечить достаточно большое отношение полной площади поверхности растворяемой шихты к полной площади поверхности всех затравок. Обычно это отношение должно быть ≈ 5 .
3. Обеспечить достаточно большую величину температурного коэффициента плотности раствора при его постоянной средней плотности, которая при соответствующем температурном перепаде обеспечит интенсивную конвекцию раствора.
4. Температурный коэффициент растворимости должен иметь величину, которая при соответствующем температурном перепаде обеспечит получение нужных пересыщений. Иногда в качестве шихты можно использовать метастабильную модификацию растворяемого соединения. В этом случае рост будет происходить даже без температурного перепада, но рост прекратится, когда шихта превратится на месте в стабильную фазу.
5. Обеспечить реактор, способный без чрезмерной коррозии выдерживать повышенные температуры и давления.

Таким образом, основные трудности при гидротермальном выращивании связаны:

- с конструированием герметичных некорродируемых реакторов;
- с прогнозированием растворяющей способности раствора и скоростей роста;
- с тем, что для выращивания кристаллов большого размера нужно много времени, причем за процессом нельзя наблюдать визуально.

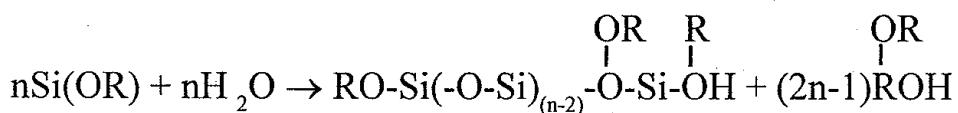
3.1.2. Принципы золь-гель метода получения порошковых материалов

Золь-гель (ЗГ) процесс реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов, занимающего промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими смесями.

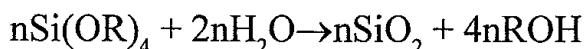
Золь – коллоидное состояние твердого в избытке жидкости; гель – коллоидное состояние жидкости, диспергированной в большом количестве твердого вещества.

То есть, на первом этапе удаления растворителя из жидкого раствора приводит к состоянию золя, затем в состояние геля. В результате, в системе протекают процессы упорядочения при той или иной степени полимеризации.

Типичным примером является образование оксидов из алкоголята металла. Если подвергнуть гидролизу алкоголят, то протекает реакция полимеризации с образованием связей металл – кислород – металл или полимеры в коллоидном состоянии. Раствор становится золем, а при дальнейшем развитии процесса полимеризации застывает в виде геля. Первый этап описывается реакцией:



Второй этап характеризуется трехмерной полимеризацией (при избытке воды):



При термообработке получается керамика SiO_2 . Путем подбора количества воды, кислот и щелочей, которые служат катализаторами гидролиза, можно изготовить пленки, волокна и пористые массивные изделия. Вид продукции определяется направлением процесса полимеризации: линейным или сетчатым. Это определяется параметрами раствора "прекурсора" (предшественника).

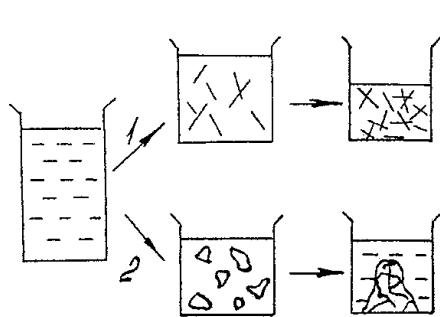


Рис. 3.1.19. Направления процесса полимеризации в растворе-предшественнике (прекурсоре).

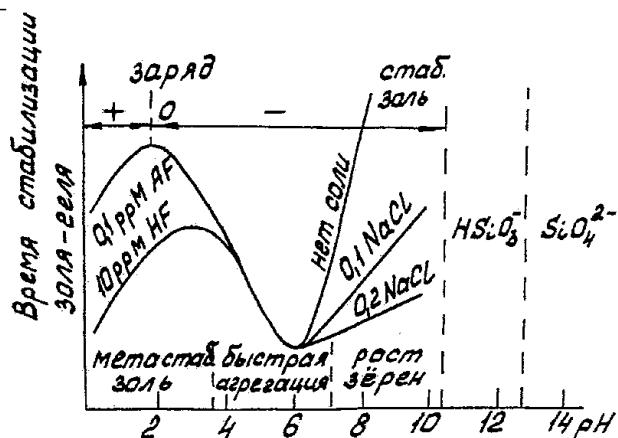


Рис. 3.1.20. Влияние рН на коллоидную систему кремнезем-вода.

В первом случае, по мере удаления растворителя возрастает вероятность перекрещивания звеньев. После достижения некоторой пороговой величины таких перекрещиваний, вязкость раствора резко возрастает до образования геля.

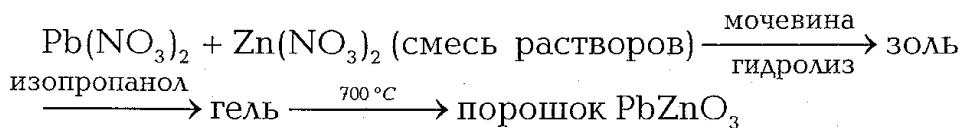
Во втором случае, старение раствора приводит к дегидратации и реакциям гидролиза с образованием пространственного полимера, в форме случайно распределенных коллоидных частиц. Дальнейшая полимеризация приводит к образованию сетчатой структуры с удалением органических групп и гелеобразованием.

Качественные характеристики продукта определяются контролем скорости гидролиза и конденсации. Для этого необходимо поддержать заданные молярные соотношения воды и алкоголята.

В случае тетроэтилортосиликата (ТЭОС) при низких pH (<2,5), и низком молярном соотношении вода / алкоголят, образуются линейные полимерные образования, которые перекрещиваются, давая гель. При высоком соотношении вода / алкоголят полимерные формы не скрещиваются и дают слабо связанные кластеры или малые коллоидные частицы.

При pH > 2,5 поликремнивая кислота дает коллоидные частицы и слабо связанные кластеры. В зависимости от pH и степени разбавления эти частицы могут агрегатироваться с образованием коллоидного геля. В изоэлектрической точке при pH = 2,5 наблюдается минимум скорости гелеобразования. В интервале 2,5 < pH < 7 идет стабилизация золя.

В состоянии геля можно создавать необходимые смеси элементов на молекулярном уровне, что позволяет синтезировать порошки сложных соединений при высокой гомогенности продукта. Например:



3.1.3. Законы переноса количества движения (импульса), энергии и массы в жидкости

Любой технологический процесс получения порошка из жидкой фазы связан с механическим и тепловым воздействием на жидкость. Жидкости делятся на идеальные (несжимаемые жидкости, не обладающие вязкостью) и реальные. Реальные жидкости в свою очередь делятся на ньютоновские и неньютоновские, по характеру зависимости вязкости от физических воздействий.

На жидкость (находящуюся в покое или движении) действуют объемные и поверхностные силы. Объемные силы: сила тяжести, силы инерции и центробежные силы. Сила тяжести определяется интенсивной характеристикой — плотностью. Остальные силы пропорциональны плотности и скорости движения. Поверхностные силы — сила давления и сила внутреннего трения (вязкость).

Интенсивность сил давления определяется напряжением, создаваемым ими на поверхность S , ограничивающей данный объем V . Это предел отношения сил к площади поверхности при ее стремлении к нулю:

$$\tau_n = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \left(\frac{F_s}{\Delta S} \right) \quad (3.1.2)$$

Нормальная составляющая t_n — поверхностные силы F_s . Силы давления, связанные с силой тяжести — гидростатическое давление.

Сила внутреннего трения — это сила, направленная по касательной к поверхности, разграничитывающей слои жидкости, перемещающиеся относительно друг друга. Возникновение касательных напряжений обусловлено переносом количества движения (импульса) при неравномерном распределении скорости.

Причиной переноса импульса из слоя в слой является хаотический переход молекул из слоя в слой. Напряжение сил трения равно плотности потока импульса через граничную поверхность между слоями текущей жидкости. Величина касательного напряжения зависит от градиента скорости (закон внутреннего трения Ньютона):

$$\tau = -\mu \frac{dw}{dx} \quad (3.1.3)$$

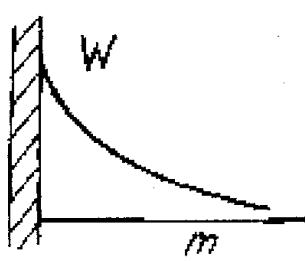


Рис. 3.1.21. Распределение скорости жидкости у поверхности движущейся пластины.

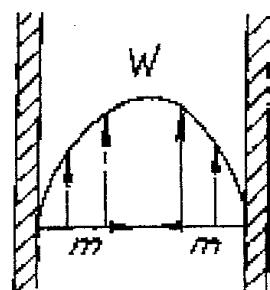


Рис. 3.1.22. Распределение скорости жидкости в трубе.

Такие жидкости называются ньютоновскими. Те жидкости, для которых нет такой зависимости — неニュтоновские (μ для них зависит от скорости сдвига), μ — в данном случае — является коэффициентом динамической вязкости с размерностью (Па·с). Вязкость жидкости, как правило, уменьшается с ростом температуры (в газах наоборот). Коэффициент $\nu = \mu/\rho$ — называется коэффициентом кинематической вязкости.

В инженерных расчетах для характеристики трубопроводов используют среднюю скорость жидкости, которую определяют по уравнению:

$$w = \frac{Q}{S} \quad (3.1.4)$$

где Q — объемный расход; S — площадь сечения.

Характер движения жидкости бывает ламинарным и турбулентным. Переход между ними определяется скоростью потока, вязкостью, плотностью и диаметром трубы (d). Режим движения определяется критерием Рейнольдса:

$$Re = \frac{wd\rho}{\mu} = \frac{wd}{\mu} \quad (3.1.5)$$

В прямых гладких трубах при $Re < 2300$ режим ламинарный, а при $Re > 10000$ — турбулентный. В области $2300 < Re < 10000$ — переходный режим. Наличие шероховатостей, изменение диаметра провоцируют турбулентность.

Процессы переноса в жидкости отвечают следующим законам:
· перенос массы — первый закон Фика

$$m = -D \cdot \text{grad} C \quad (3.1.6)$$

· перенос энергии — закон Фурье

$$q = -\lambda \cdot \text{grad} T = -a^* \text{grad}(C_p \cdot T) \quad (3.1.7)$$

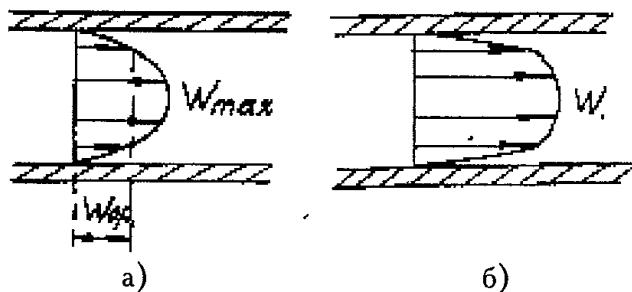


Рис. 3.1.23. Распределение скоростей по сечению потока в разных режимах движения (а — ламинарный, б — турбулентный).

перенос импульса:

$$f = -u \cdot \text{grad}w = -u \cdot \text{grad}(r \cdot w) \quad (3.1.8)$$

3.1.4. Распыление струй жидкости

Оптимальным с точки зрения энергетики и управляемости процесса получения порошков из жидкости является разбиение струи жидкости на капли (распыление).

Под распылением подразумевается полное разрушение струи несжимаемой жидкости, сопровождающееся образованием массы полидисперсных капель.

Установки для распыления по способу подвода энергии делятся на гидравлические, механические и пневматические.

Гидравлическое диспергирование. Основным энергетическим фактором в этом случае является давление нагнетания. Жидкость

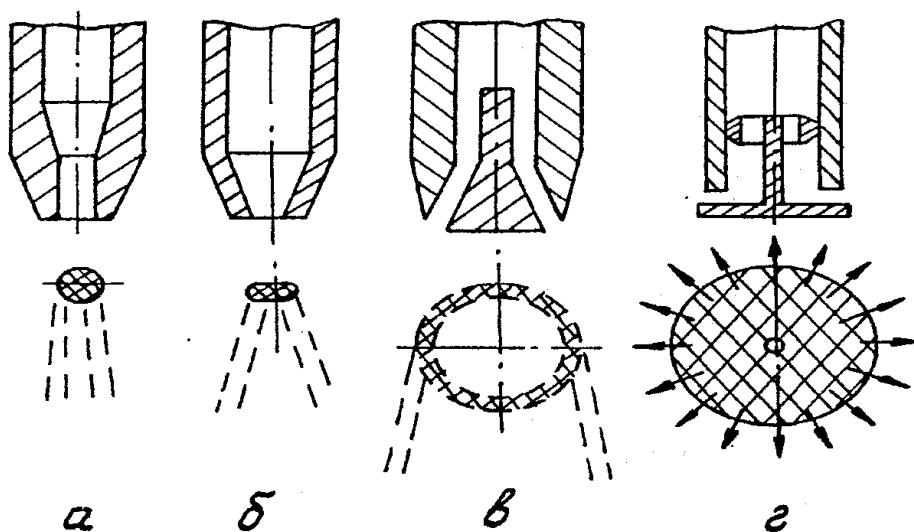


Рис. 3.1.24. Формы сопловых каналов и образующихся струй в струйных форсунках: а — цилиндрическое сопло; б — щелевидное сопло; в — кольцевое сопло; г — сопло в виде круговой прорези.

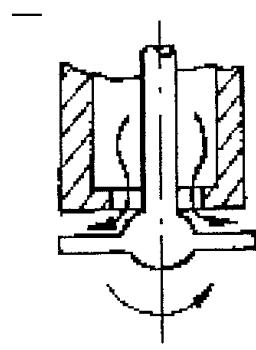


Рис. 3.1.25. Форсунка для механического диспергирования.

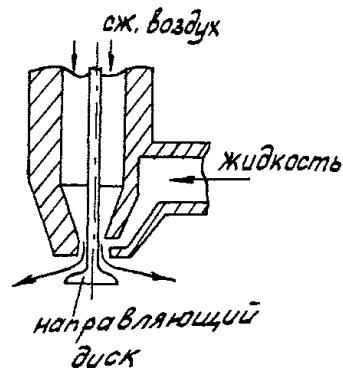


Рис. 3.1.26. Схема пневматической форсунки.

под действием давления проходит с высокой скоростью через диспергирующее устройство и благодаря этому распадается на струи, пленку и, в конечном счете, капли. Диспергирующие устройства называются форсунками. Форсунки гидравлического диспергирования делятся на струйные форсунки, с соударением струй и центробежные. Гидравлическое диспергирование – простой и самый экономичный (удельный расход энергии 2-4 кВт/тонну) способ распыления жидкости. К недостаткам гидравлического распыления относится грубое и неоднородное распыление жидкости, трудность диспергирования высоковязких жидкостей.

Механическое диспергирование. В этом случае жидкость получает энергию вследствие трения о быстро вращающийся рабочий элемент. Центробежные силы срывают пленку и струи с рабочего элемента, которые затем дробятся на капли.

Основное достоинство такого способа – возможность дробления высоковязких жидкостей. Недостаток – сложность конструкции и высокая энергоемкость (~15 кВт/тонну).

Пневматическое диспергирование. В таких устройствах энергия подводится при динамическом взаимодействии струй жидкости и газа. Благодаря разнице скоростей потоков газа и жидкости на диспергирующем элементе жидкость распадается на струи и далее – на капли. В этом случае получают мелкодисперсные капли (~100-200 мкм). Размер капель мало зависит от расхода жидкости, можно диспергировать вязкие жидкости.

Этот способ является энергоемким (50-60 кВт/т), необходим диспергирующий агент (воздух или другой газ) и установки для его сжатия. Эффективность распыления повышается, если привести воздух в колебания с ультразвуковой частотой.

Распад струи (пленки) жидкости при диспергировании. Причиной распада струи (пленки) на капли являются колебательные

процессы в жидкости, вызванные внешними аэродинамическими силами и внутренними воздействиями, связанными с конструктивными особенностями диспергирующего устройства.

Дробление жидкости после отрыва от диспергирующего элемента зависит от формы вытекающей струи и соотношения скоростей струи и окружающей среды.

При гидравлическом диспергировании скорость окружающей среды (газа или жидкости) обычно ниже скорости истечения жидкости, которая вытекает в виде цилиндрической струи или пленки. В зависимости от ее скорости характер разрушения струи изменяется (рис. 3.1.27).

Длина струи увеличивается с уменьшением поверхностного натяжения и вязкости жидкости. С увеличением поверхностного натяжения и вязкости возрастает диаметр капель.

Под влиянием возмущений струя жидкости отклоняется от равновесной формы, а молекулярные силы стремятся восстановить ее. Из-за сил инерции в жидкости зарождаются колебания. С ростом их амплитуды устойчивость струи нарушается и она распадается на части. При этом возможны два вида распада:

1. Распад, когда сферическая капля образуется из части струи, заключенной в объеме длины волны соответствующей максимальной неустойчивости;
2. Распад из-за увеличения скорости струи, когда неустойчивыми становятся возмущения разных длин волн. При этом наряду с мелкими частицами появляются и крупные куски струи. Крупные части в свою очередь также колеблются и распадаются.

Характер дробления определяется критерием деформации (критерий Вебера):

$$We = \frac{\gamma_r U^2 d_x}{\sigma g} \quad (3.1.9)$$

где γ_r — плотность жидкости, кг/м³; U — скорость потока, м/с; d_x — диаметр капель, м; σ — коэффициент поверхностного натяжения, кг/м; g — ускорение силы тяжести.

Если $We < 10,7$, то капли деформируются не распадаясь, $We = 10,7$ — нижний предел дробления (10-20% дробится), $We > 14$ — все 100% капель дробятся (чем больше We , тем мельче капли).

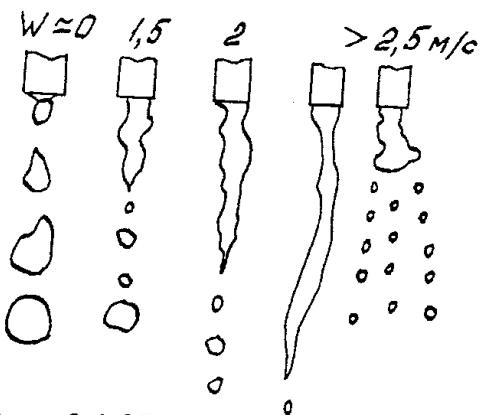


Рис. 3.1.27. Схема распада струи жидкости на капли в зависимости от её скорости.

В реальных промышленных аппаратах $We < 10$, т.е. распыление идет по первому режиму.

Дробление капель протекает в условиях их уменьшающейся относительной скорости. Происходит выдувание капли в "сумку" (наветренная сторона капли продавливается внутрь, а подветренная будет оставаться выпуклой). В дальнейшем выпуклая сторона лопается. Образуется большое число мелких капель, а оставшаяся часть капли преобразуется в тор, объем которого составляет около 70% от начального объема капли. Тор затем распадается на крупные капли. Если скорость капли относительно газовой среды велика, то "сумка" образуется более плоская и относительное число крупных капель увеличивается. При очень высокой скорости газа ($W_e \gg W_{kp}$) наружный слой жидкости у капли срывается набегающим потоком и капля взрывается.

3.1.5. Распыление расплава

Распыление расплава является простым и относительно дешевым технологическим процессом производства порошков. Сущность диспергирования расплавленного металла, сплава или керамического материала состоит в дроблении струи расплава при распылении энергоносителем высокого давления (газа или жидкости), либо механически, либо при слиянии струи расплава в жидкую среду, например, воду.

Наибольшее распространение нашло распыление газовым потоком (воздухом, паровоздушной смесью, азотом, аргоном и др.) и водой. Для этого используют установки двух типов:

- с подачей расплава непосредственно в форсуночное устройство из ванны плавильной печи (в случае металлов и сплавов с температурой плавления до 700 °C);
- с подачей расплава через промежуточный, обогреваемый расплавоприемник (в случае материалов с температурой плавления до 1600 °C).

Распыление расплава газовым потоком. Наиболее распространена схема, представленная на рис. 3.1.28. В местах схождения всех струй газового потока, называемых фокусом распыления, происходит разрушение струи расплава в результате отрыва от нее отдельных капель. Скорость газового потока должна быть не менее 100 м/с. Обычно используют скорость 200-300 м/с. Поверхностное натяжение стремится обеспечить наименьшее отношение поверхности капли к ее объему. Поэтому довольно легко получать частицы сферической формы, так как этому условию удовлетворяет шар.

Существует три зоны разрушения струи расплава. Первая — не распавшаяся сплошная часть струи, состоящая из столбика расплава, сохраняющего форму и направление перемещения струи после выхода ее из сопла. Длина этой струи определяется конструкцией газовых сопел и их расположением и колеблется от 1-2 до 8-10 мм. Во второй зоне начинается разрушение струи расплава с ее расслаиванием и разделением на отдельные пряди, волокна и нити, которые затем дробятся на отдельные частицы — капли. Протяженность этой зоны составляет 10-20 мм. В третьей — завершается процесс дробления прядей, нитей и крупных капель на частицы конечных размеров. В ней наиболее интенсивно протекают теплообменные процессы между образующимися жидкими частицами — каплями, и диспергирующий струей газа — энергоносителя.

Поток в зонах 6-8 (рис. 3.1.28) представляет собой сложную трехфазную непрерывно пульсирующую смесь газа и капель расплава и твёрдых сфер.

Скорость перемещения частиц и капель резко увеличивается, тогда как скорость газового потока, совершившего работу диспергирования и частично разбавленной окружающей средой, снижается. В конечных участках третьей зоны взвешенные в газовом потоке капли, отдав часть теплоты газовой струе за счет излучения и конвекции, приобретают конечную форму и кристаллизуются со скоростями охлаждения до 10^3 - 10^4 К/с.

На размер и форму образующихся частиц влияют мощность (энергия) и температура газового потока, диаметр струи, поверхностное натяжение и вязкость расплава. Средний размер образующихся при распылении расплава частиц быстро уменьшается с повышением скорости истечения газа-энергоносителя из форсунки с расширяющимся соплом или при повышении давления дутья в форсуночных устройствах с сужающимся соплом. Это связано с измельчением первичных капель и увеличением числа мелких частиц, образующихся как из окисленных поверхностных

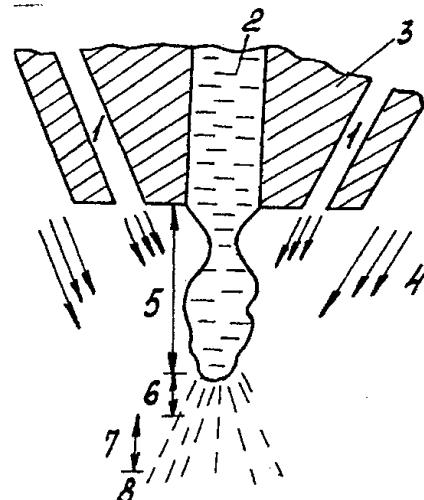


Рис. 3.1.28. Схема распыления расплава газовым потоком. 1 — газовый поток; 2 — струя расплава; 3 — форсунка; 4 — попутный поток газа для охлаждения; 5 — зона возмущения струи расплава; 6 — зона распыления струи расплава; 7 — зона формирования частиц; 8 — зона охлаждения и кристаллизации частиц.

слоев струи, где ослаблены межатомные связи, так и из всего объема интенсивно измельчающейся струи, распадающейся на множество мелкодисперсных частиц.

При повышении температуры дутья возрастает кинетическая энергия газового потока, что способствует дроблению струи расплава на мелкие частицы. Наиболее эффективно распыление при температуре потока газа, совпадающей с температурой расплава, так как при этом исключается переохлаждение расплава, а его вязкость и поверхностное натяжение не претерпевают изменений в процессе дробления струи. Увеличение диаметра струи расплава при постоянных параметрах дутья приводит к снижению в порошке мелких частиц, что связано с пропорциональным возрастанием массы расплава, поступающего в зону распыления в единицу времени.

Для расплавов с температурой плавления до 1000 °С минимальный диаметр струи ориентировочно составляет 5...6 мм, с температурой плавления до 1300 °С и при более высокой температуре плавления – 8...9 мм. При меньших диаметрах возможна кристаллизация расплава прямо в расплавоприемнике, из которого он вытекает.

Порошок после распыления попадает в окружающую среду (например, в воду), вместе с которой он выносится из камеры распыления, либо остывает в среде газа-энергоносителя.

Критическая скорость газового потока, обеспечивающая дробление капель диаметром d_k :

$$W_{kp} = \frac{(8\sigma)^{1/2}}{P_g d_k} \quad (3.1.10)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава; P_g – давление энергоносителя.

Распыление расплава водой. Наиболее существенными отличительными чертами процесса распыления расплавов водой являются: высокая плотность энергоносителя, интенсивное охлаждение капель расплава и образование значительного количества пара в зоне непосредственного контакта воды с расплавом.

Высокая плотность энергоносителя связана с высокими скоростями струй воды (80-150 м/с), что в сочетании с плотностью жидкой воды дает высокий импульс. Так как вода мгновенно испаряется, в контакте с каплями расплава находится перегретый пар. В результате плотность энергоносителя резко снижается (пар выше 373 °С имеет плотность -0,01 г/см³).

В условиях распыления водой возможны следующие процессы (рис. 3.1.29):

- отрыв капелек расплава от поверхности струи до ее встречи с водяным потоком в результате динамического воздействия газового потока, сопутствующего водяному (при $P_{H_2O} > 20$ МПа);
- парообразование вследствие кипения воды в зоне контакта с расплавом (критическая плотность теплового потока $1,2\text{--}3,8 \cdot 10^6$ Вт/м² при давлении в зоне контакта 2-20 МПа);
- образование микроструй (прядей) из-за динамического воздействия воды на исходную струю расплава.

Струя жидкого металла под действием конического водяного потока от кольцевой форсунки преобразуется в сходящуюся к оси распыления коническую жидкотермическую пленку. Внешние слои струи расплава увлекаются поверхностным слоем водяной пленки, в результате чего ускоряется и утончается пленка расплава. Вследствие неустойчивости жидкотермической пленки при ее движении формируются продольные и попеченные волны, приводящие к образованию по периферии не распавшейся пленки неустойчивого утолщения.

Пучности волн неустойчивости в краевом утолщении являются источниками формирования микроструй расплава, которые вследствие собственной развивающейся неустойчивости распадаются на капли.

Математическая обработка таких представлений дает уравнение:

$$d_m = 14.2 G_{Me}^{0.94} V_{H_2O}^{-0.96} v_{Me}^{0.35} \rho_{Me}^{-0.56} \gamma_{Me}^{-0.15} D_C^{1.03} \rho_{H_2O}^{0.29} v_{H_2O}^{0.07} K \quad (3.1.11)$$

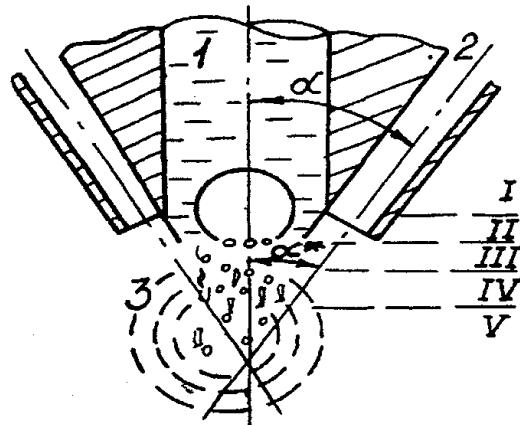


Рис. 3.1.29. Схема распыления расплава под действием воды. 1 — струя расплава; 2 — кольцевая водная пленка; 3 — зона парообразования; α — угол атаки; α^* — эффективный угол, обусловленный уширением конической водной пленки с приближением к фокусу распыления. I — зона свободного падения исходной струи; II — зона интенсивного ускорения пленки расплава водой в прямом контакте; III — зона развития неустойчивости пленки; IV — зона распада пленки на микроструи, ускорение микроструй и распада на капли; V — зона охлаждения капель.

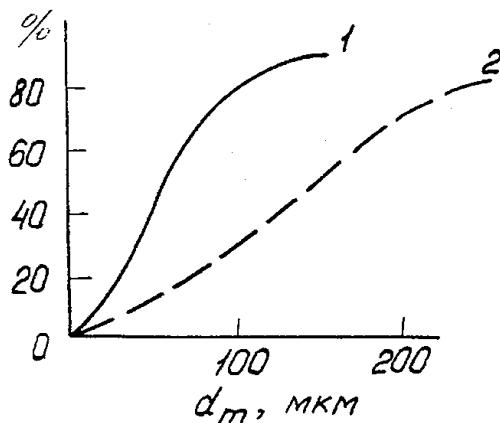


Рис. 3.1.30. Распределение размеров капель расплава в зависимости от параметров водяных струй. 1 — $P_{H_2O} = 13.0$ МПа; $D_c = 12$ мм; $G_{Me} = 1.3$ кг/с; $\alpha = 25^\circ$; ($G_{H_2O} = 28.9$ л/с). 2 — $P_{H_2O} = 4.0$ МПа; $D_c = 12$ мм; $G_{H_2O} = 1.3$ кг/с; $\alpha = 25^\circ$; $G_{H_2O} = 10.2$ л/с.

$P_{H_2O} = 4-13$ МПа; $\alpha = 20-27^\circ$; $D = 50-60$ мм.

Минимальная критическая скорость воды для получения частиц Φd_{cp} :

$$V_{kp} = \frac{7.7\sigma_x^{0.75}}{d_{cp}^{0.25}} \quad (3.1.12)$$

Например, для $d_{cp} \approx 100$ мкм минимальная скорость воды составляет $V_{kp} = 112$ м/с (это соответствует давлению воды 6,5 МПа).

3.1.6. Высокоскоростное затвердевание расплава (ВЗР)

Суть метода заключается в извлечении из расплава ограниченных объемов металла или оксида, затвердевающего на быстро перемещающейся прерывистой кромке медного диска.

Различная форма кромки диска позволяет извлекать из расплава частицы чешуйчатой формы, волокна, иголки и т.п.

При формировании частицы различают три стадии процесса:

- затвердевание расплава на кромке диска;
- охлаждение и кристаллизация увлеченного расплава;
- отделение частицы от кромки и их охлаждение.

На первых двух стадиях скорость охлаждения 10^6-10^8 , на третьей — 10^3 К/с. Толщина частицы (ленты) h определяется глубиной затвердевания расплава на кромке за время пребывания ее в рас-

$$\text{где } K = 0.35 \left(\frac{G_{Me}}{G_{H_2O}} \right)^{0.3} (\sin \alpha)^{0.96}; G_{Me},$$

G_{H_2O} — расход металла и воды, кг/с; γ_{Me} — удельная поверхностная энергия расплава; v_{Me} — кинематическая вязкость расплава; v_{H_2O} — кинематическая вязкость воды; ρ_{Me} — плотность металла; ρ_{H_2O} — плотность воды; D_c — диаметр струи; V_{H_2O} — скорость течения воды.

Размер капель металла наиболее сильно зависит от расхода металла, скорости водяного потока, диаметра струи. Типичные технологические параметры: $G_{H_2O} = 16-36$ л/с; $G_{Me} = 0,75-1,6$ кг/с; $D = 50-60$ мм.

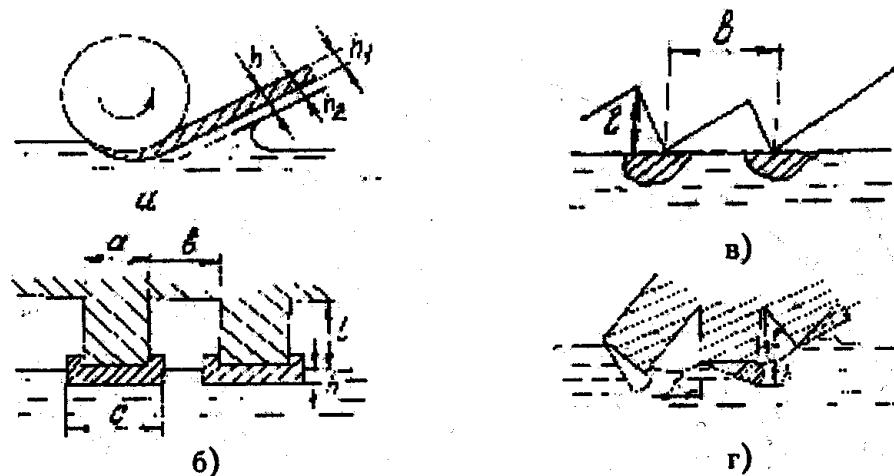


Рис. 3.1.31. Принципиальные схемы получения волокна (а) и порошков (б, в, г) методом ВЭР.

плаве h_1 , и толщиной пограничного слоя h_2 , увлекаемого затвердевшим слоем h_1 :

$$h_1 = \alpha_T \left(\frac{\Delta T}{\Delta H} \right) \left(\frac{R\Theta}{9} \right); \quad h_2 = \left(\frac{vR\Theta}{9} \right)^{0.5}$$

где α_T – коэффициент теплопередачи; ΔT – перепад температуры между диском и затвердевшим расплавом; ΔH – теплота кристаллизации; R – радиус диска; Θ – угол контакта диска с расплавом; 9 – линейная скорость перемещения диска относительно поверхности расплава; v – кинематическая вязкость расплава.

В общем случае: $h = h_1 + h_2 = K\vartheta^{-0.5}$, где K – эмпирический коэффициент, определяемый природой расплава и конструкцией диска.

3.2. ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Классификация методов получения функциональных порошков в этом случае связана с варианностью характеристики жидкой фазы (раствор или расплав) и с варианностью физического воздействия на жидкую фазу с целью получения необходимой дисперсности и формы зерен (см. рис. 3.2.1).

3.2.1. Технология функциональных порошков из растворов

Принципиальное различие двух вариантов данной технологии связано с тем, что в случае объемной кристаллизации процесс



Рис. 3.2.1. Методы получения порошков из жидкой фазы.

выделения зерен порошка контролируется в основном структурой раствора и только во вторую очередь — процессами передачи тепла. В случае кристаллизации в струе энергоносителя (плазменной струе, либо в факеле газо-пламенной горелки) процесс кристаллизации обусловлен процессами переноса вещества (растворителя) и тепла на границе газ — капля раствора.

Способы кристаллизация из пересыщенных растворов путем их охлаждения или испарением растворителя (см. рис. 3.2.1) являются типовыми и широко используются в технологии неорганических веществ (соли неорганических кислот, удобрения и т.п.) и рассматриваются в соответствующих курсах. Получающиеся в этих процессах порошки обладают большой дисперсией размеров зерен (от 0,1 мкм до нескольких миллиметров) и неконтролируемой формой. Тем не менее, такие порошки широко используются как исходные вещества в технологиях материалов и изделий.

Расчет материальных потоков в технологии объемной кристаллизации. Основой для определения размеров реактора и оцен-

ки кристаллизации как части производственного процесса являются материальные и тепловые балансы.

Материальный баланс по общей массе вещества:

$$G_1 = G_2 + G + W \quad (3.2.1)$$

Баланс по безводному продукту:

$$G_1 X_1 = G_2 X_2 + G X_r \quad (3.2.2)$$

где G_1 , G_2 , G – расходы, соответственно, исходного и маточного растворов и полученных кристаллов, кг/с; W – масса испарившейся воды, кг/с; X_1 , X_2 – концентрация растворенного вещества в исходном и маточном растворах, масс.%; $X_r = (M_{\text{безв}} / M_{\text{тидрат}}) \cdot 100$ – концентрация безводной соли в продукте, масс.%

Определяем из ур.(3.2.1), (3.2.2) количество продукта:

$$G = \frac{G_1(X_1 - X_2)}{X_r - X_2} \quad (3.2.3)$$

Если кристаллизация проводится путем охлаждения, то $W=0$ и тогда:

$$G = \frac{G_1(X_1 - X_2)}{X_r - X_2} \quad (3.2.4)$$

При изотермическом испарении для насыщенного раствора $X_1 = X_2$ и тогда:

$$G = \frac{WX_2}{X_r - X_2} \quad (3.2.5)$$

При адиабатическом испарении ур.(3.2.3) решается совместно с уравнением теплового баланса. Тогда:

$$G = \frac{G_1(X_1 - X_2 + X_2 r)(G_1 C_1 t_1 - G_2 C_2 t_2)}{(X_r - X_2) - (X_2 / r)(q_{kp} - C_{kp} t_2)} \quad (3.2.6)$$

где C_{kp} , C_1 , C_2 – теплоемкость кристаллов, исходного и маточного растворов, Дж/кг.град; r , q_{kp} – теплота испарения и кристаллизации, Дж/кг; t_1 , t_2 – температура исходного и маточного растворов, °C.

Тепловой баланс кристаллизатора:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 \quad (3.2.7)$$

где $Q_1 = G_1 C_1 t_1$ – физическое тепло поступающего раствора; $Q_2 = G q_k$ – теплота кристаллизации; Q_3 – теплота от внешних источников; $Q_4 = G_2 C_2 t_2$ – тепло, отводимое маточным раствором; $Q_5 = G C_{kp} t_2$ – тепло, отводимое кристаллами; $Q_6 = WC'$ – тепло,

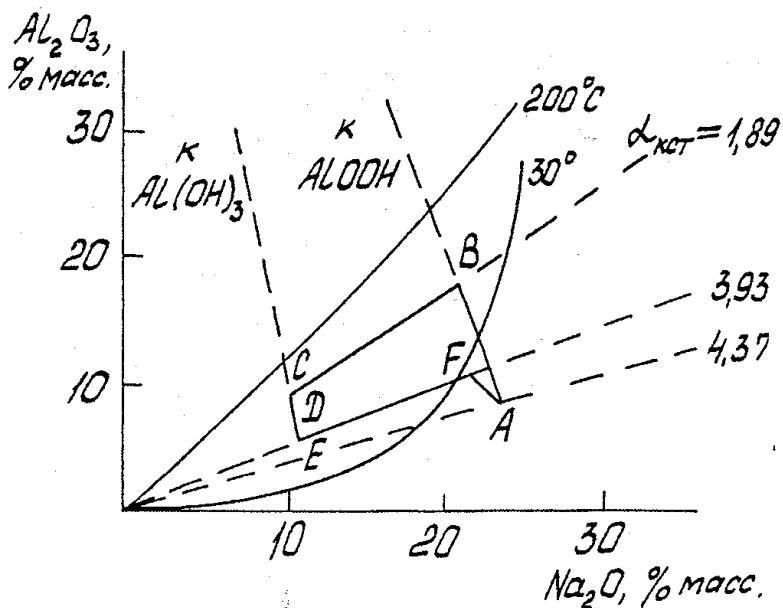


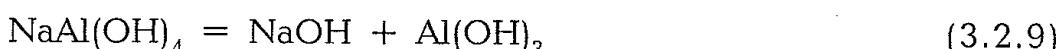
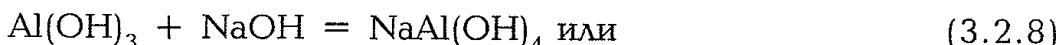
Рис. 3.2.2. Равновесная диаграмма системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}\text{-H}_2\text{O}$. АВ – процесс выщелачивания боксита; ВС – процесс разбавления автоклавной пульпы; СД – изменение состава исходного при декомпозиции алюминатного раствора при смешении с затравочной гидроокисью алюминия; ДЕ – декомпозиция алюминатного раствора; ЕF – изменение состава маточного раствора; FA – изменение состава оборотного раствора при подщихтовке щелочью.

отводимое паром с энталпийей i' ; $Q_7 = L_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}$ – тепло, отданное охлаждающей воде; $Q_8 = L_{\text{возд}} i_{\text{возд}}$ – тоже для воздуха.

3.2.1.1. Переработка на глинозем низкокремнистых бокситов (способ Байера)

Рассмотрим особенности технологии функциональных порошков из растворов на примере получения порошков оксида алюминия (глинозема).

Получение глинозема по этому способу основано на способности алюминия, содержащегося в руде, при определенных условиях растворяться в щелочи с образованием алюмината натрия и при других условиях выделяться из нее путем гидролиза с образованием гидроксида алюминия по реакциям:



Цикл Байера на диаграмме равновесных состояний системы представлен на рис. 3.2.2.

Так как гидролиз по реакции (3.2.9) полностью пройти не может, то получается раствор с остаточным содержанием алюминия. Такой раствор характеризуется каустическим модулем (молярное отношение щелочи к глинозему) равным 3.0-3.5. Полученный раствор вновь используют на выщелачивание алюминия из руды. Выделенный тригидроксид в процессе декомпозиции подвергают термической обработке (кальцинации) с получением глинозема:



Технологическая схема (рис. 3.2.3) процесса включает следующие основные технологические операции: приготовление пульпы, выщелачивание боксита, отделение и промывка красного шлама, разложение алюминатного раствора, выпаривание маточного раствора, каустификация оборотной соды, кальцинация тригидроксида алюминия.

Выщелачивание боксита. Тонко измельченный (до минус 40 мкм) в шаровой мельнице на оборотном растворе боксит при весовом отношении жидкого к твердому равном 4-5 направляют поршневым насосом в автоклавную батарею, где подвергают его изотермической выдержке при температуре 220-240 °С в течение 2 часов.

Отделение и промывка красного шлама. После выщелачивания боксита и самоиспарения раствора пульпу направляют на сгущение твердой фазы и промывку. Для интенсификации процесса сгущения и создания условий для последующего гидролиза алюминатного раствора (декомпозиции) пульпу разбавляют водой до концентрации 120-150 г/л каустической щелочи, полученной от промывки красного шлама. Разбавленный алюминатный раствор направляют на декомпозицию, а красный шлам после сгущения и промывки — на шламовое поле.

Разложение алюминатных растворов. Процесс декомпозиции основан на полтермической выдержке алюминатного раствора (60-45 °С) в течение 50-60 часов при непрерывном перемешивании в присутствии затравки оборотного тригидроксида алюминия. Основной движущей силой процесса является пересыщение (Пе), определяемое как разность между концентрацией Al_2O_3 в метастабильном алюминатном растворе (Al_2O_3 мет.) и равновесной концентрацией (Al_2O_3 равн.) в этом растворе при заданных температуре и концентрации каустической щелочи.

$$\text{Пе} = \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ мет} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ равн} \quad (3.2.11)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ равн} = R e C_{\text{Na}_2\text{O}_k} \quad (3.2.12)$$

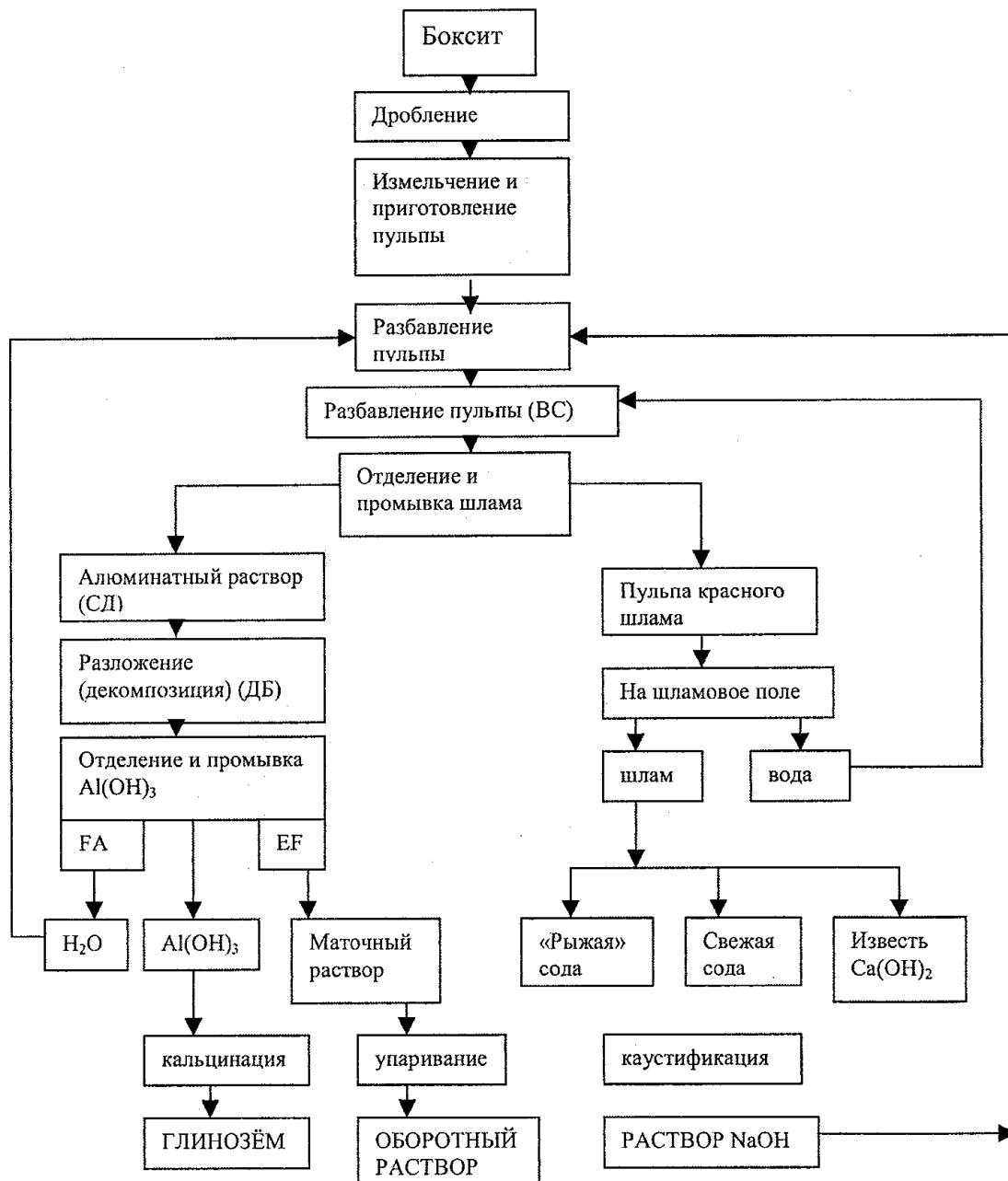


Рис. 3.2.3. Технологическая схема процесса получения глинозёма.

$$Re = 6.2106 - 2486.7/T + 1.08753C_{\text{Na}_2\text{O}}/T \quad (3.2.13)$$

где $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ — концентрация каустической щелочи в щелочеалюминатном растворе, г/л; T — температура раствора, К.

Уравнение (3.2.13) применимо, в основном, в интервале температур 25–100 °C и при концентрации Na_2O от 30 до 320 г/л. Чем больше величина Pe , тем выше скорость гидролиза алюминатного раствора. Скорость процесса разложения как реакция второго порядка может быть выражена уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = K(X_T - X)^2 \quad (3.2.14)$$

где X – количество выделившегося Al_2O_3 к моменту времени t , г/л; X_T – теоретически возможное выделение Al_2O_3 , г/л.

После интегрирования имеем:

$$X = \left(1 - \frac{1}{1 + X_T K} \right) X_T \quad (3.2.15)$$

где τ – время, за которое выделилось X г/л Al_2O_3 ; K – константа скорости реакции, л/(гч).

В процессе декомпозиции по мере осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ температура снижается с 60-55°C до 45-50°C, что вызывает соответствующее снижение пересыщения раствора от 60-70 до 15-25 г/л Al_2O_3 , изменение каустического модуля алюминатного раствора от 1.6-1.7 до 3.2-3.5. При этом из раствора выделяется 50-53% Al_2O_3 . Меняя условия и режимы декомпозиции можно регулировать скорость выделения тригидроксида алюминия, его химический и зерновой состав. Чем выше пересыщение раствора, тем быстрее и глубже идет процесс разложения. Материал при этом получается мелкий, что удовлетворяет требованиям технической и конструкционной керамики по зерновому составу. Для metallургических целей требуется крупный ("песчаный") глинозем. В США при переработке гибситовых бокситов это достигается при следующих режимных условиях декомпозиции: $T_{\text{нач}} = 70-80$ °C, $T_{\text{кон}} = 50-55$ °C. Концентрация разбавленного алюминатного раствора – 100 г/л Al_2O_3 . Получение крупного тригидроксида алюминия возможно при поддержании в течение всего периода декомпозиции небольшого пересыщения (20-25 г/л) в присутствии малых количеств затравки.

Выход η (%) и съем Q (кг/м³·сут) глинозема при разложении раствора вычисляют по уравнениям:

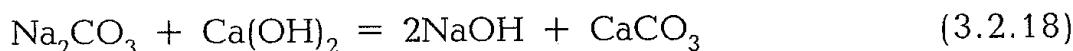
$$\eta = \frac{\alpha_m - \alpha_a}{\alpha_m} \quad (3.2.16)$$

$$Q = \frac{24C\eta}{\tau} = \frac{24C(\alpha_m - \alpha_a)}{\alpha_m \tau}, \text{ кг}/\text{м}^3 \cdot \text{сут} \quad (3.2.17)$$

где C – концентрация Al_2O_3 в алюминатном растворе; α_m , α_a – каустические модули маточного и алюминатного раствора, соответственно; τ – продолжительность разложения, ч.

Выпаривание маточного раствора. Для замыкания цикла Байера маточный раствор после декомпозиции выпаривают до состава оборотного раствора (200-300 г/л Na_2O_k). В процессе выпаривания снижается растворимость органических веществ, соды и некоторых натриевых солей. В связи с этим, выпариванием не только сводится баланс по воде, но и по примесям. Выделяющиеся в процессе выпаривания примеси, отлагаясь на теплообменных поверхностях, существенно осложняют этот процесс.

Каустификация оборотной соды. Выделенную при выпаривании "рыжую" соду подвергают каустификации известковым молоком с целью получения каустической щелочи для компенсации потерь в процессе. Каустификация определяется обратимой реакцией:



Чем ниже температура и менее концентрированный раствор, тем глубже процесс каустификации. Обычно этот процесс проводят при 60-70 °C при концентрации $\text{Na}_2\text{O}_{общ}$ – 100 г/л.

Кальцинация тригидроксида алюминия. В этом процессе из тригидроксида алюминия удаляется связанная влага. В зависимости от функционального назначения получаемого глинозема получают глинозем с различным содержанием α модификации Al_2O_3 , содержанием химических примесей, структурой и формой зерен. Придание глинозему тех или иных свойств достигают изменением температуры кальцинации (1200-1400 °C), ее продолжительностью и введением минерализаторов. Так, если для керамики необходимо получить продукт с 100% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при высокой химической чистоте продукта, кальцинацию проводят в присутствии фторида алюминия. В случае, если химическая чистота потребителя не устраивает, перед кальцинацией проводят предварительную автоклавную водную обработку тригидроксида алюминия при температуре 220-250 °C. Если продукт является сырьем для получения металлического алюминия, то стараются не переводить весь глинозем в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как он приобретает абразивные свойства и плохо растворяется в криолите.

3.2.1.2. Переработка на глинозем высококремнистого алюминиевого сырья

Высококремнистое алюминиевое сырье перерабатывают способом спекания. Сущность способа заключается в переводе кремния из сырья в малорастворимые соединения в щелочных растворах, а глинозема и железа – в алюминат и феррит натрия, соответственно.

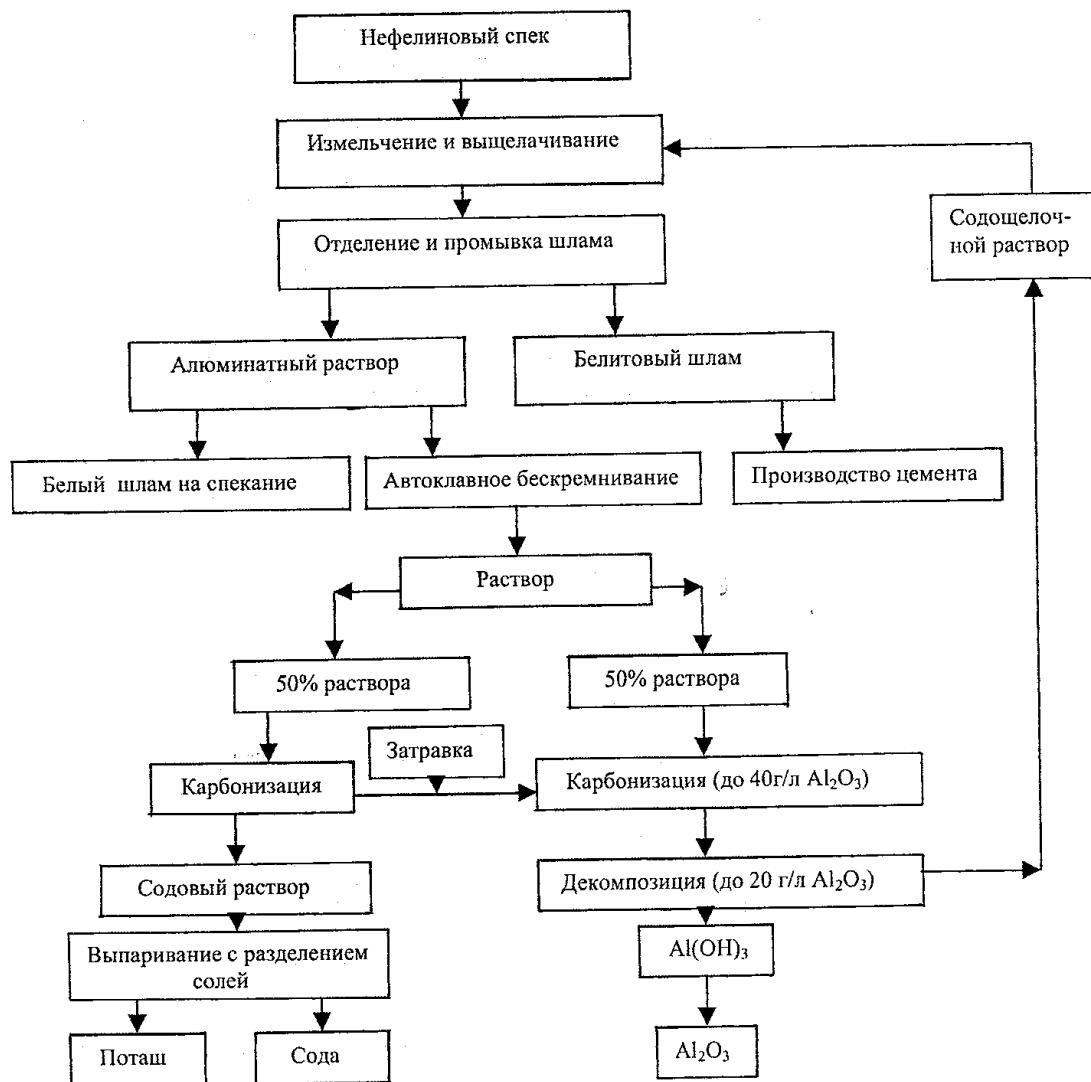


Рис. 3.2.4. Принципиальная технологическая схема переработки нефелинов.

Способ спекания включает следующие технологические операции: 1 – приготовление шихты, 2 – спекание шихты, 3 – дробление и выщелачивание алюминатного спека, 4 – отделение и промывка шлама, 5 – обескремнивание алюминатного раствора, 6 – карбонизация раствора, отделение и промывка тригидроксида алюминия, 7 – упаривание маточного раствора, 8 – обжиг известняка, гашение извести, каустификация соды и получение раствора каустика, 9 – кальцинация тригидроксида алюминия.

Технологические схемы способа спекания приведены на рис. 3.2.4 и 3.2.5.

Оборотным продуктом в способе спекания бокситов является сода, а не каустик, как в способе Байера. Поэтому разложение раствора ведут методом карбонизации. Сода в виде упаренного раствора возвращается на приготовление шихты. Нефелины, в

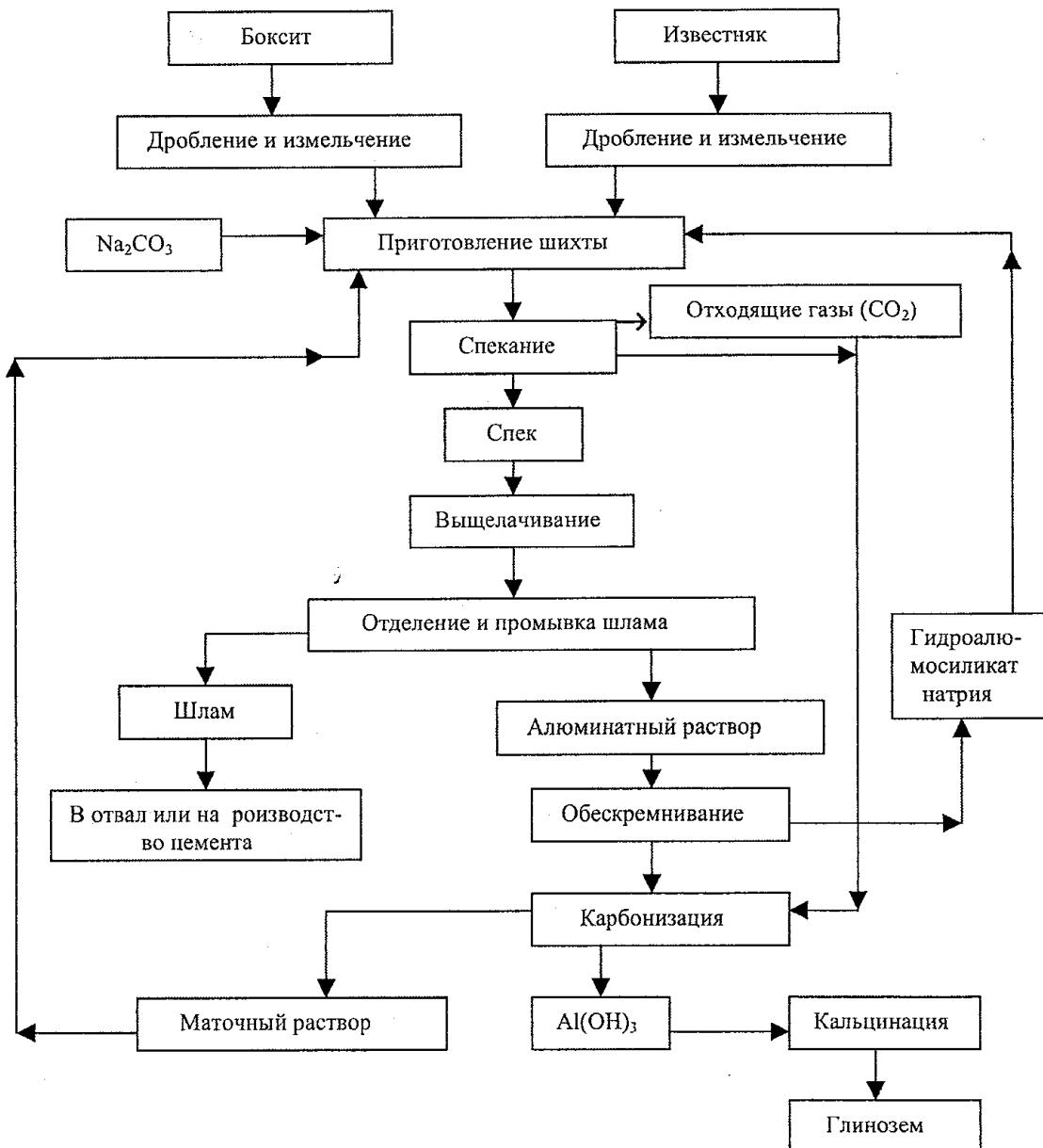


Рис. 3.2.5. Принципиальная технологическая схема переработки высококремнистых бокситов.

отличие от бокситов, содержат щелочь в достаточном количестве. Поэтому нефелины спекаются только с известняком. Недостающее количество щелочи (не более 4% Na_2O) вводится в шихту в виде оборотных промывных вод и содощелочного раствора.

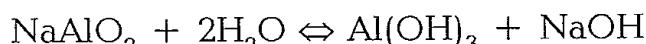
Получение порошков тригидроксида алюминия карбонизацией. В отличие от декомпозиции $\text{Al}(\text{OH})_3$ из алюминатных растворов в способе спекания тригидрат получают карбонизацией. Карбонизация растворов осуществляют барботированием через раствор смеси газов содержащих CO_2 для выделения в осадок $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Технологическими предпосылками этого процесса являются наличие в отходящих газах спекания 12-14% CO_2 , а также возможность использования получаемых содовых растворов для приготовления шихты.

Карбонизация является сложным гетерофазным процессом. Сущность его состоит в нейтрализации едкой щелочи по реакции:



В алюминатных растворах карбонизация приводит к уменьшению содержания щелочи, в результате чего снижается их стойкость и идет разложение по реакции:



При карбонизации, как и при декомпозиции возможно регулирование крупности получаемого продукта. Так при более низких температурах (высокое пересыщение) получают мелкокристаллический продукт. Для получения крупнокристаллического тригидроксида алюминия с минимальным содержанием химических примесей процесс следует вести при повышенной температуре (малом пересыщении). В промышленных условиях карбонизацию ведут при 70-80 °C.

Содержание CO_2 в газе определяет производительность карбонизаторов: чем оно выше, тем выше производительность и ниже затраты энергии на турбовоздуховки. Газ не должен содержать пыли. Скорость газации должна обеспечить требуемый зерновой состав Al(OH)_3 и низкое содержание щелочи. В конце процесса газации тригидроксид алюминия становится заметно мельче. Поэтому при получении Al(OH)_3 для металлургических целей с целью получения крупнозернистого тригидроксида алюминия, процесс заканчивают при содержании в растворе глинозема 3-5 г/л. Для снижения содержания мелкой фракции в конце процесса снижают скорость газации. В промышленных условиях время карбонизации составляет 6-8 часов.

Существенное влияние на фракционный состав получаемого тригидроксида алюминия оказывает перемешивание пульпы. При хорошем перемешивании, благодаря равномерному пересыщению по объему аппарата тригидроксида алюминия, получается узкий зерновой состав с меньшим содержанием щелочи. Поэтому в промышленных условиях наряду с барбатажем газов используют дополнительно механическое или воздушное перемешивание. Значительно улучшается зерновой состав и уменьшается в продукте неотмываемая щелочь при ведении процесса карбонизации в присутствии затравки. Существенное влияние на содержание неотмываемой щелочи в тригидроксиде алюминия оказывает

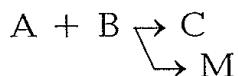
концентрация общей щелочи в исходном растворе. Для получения глиноэма с низким содержанием щелочи (0,22-0,30%) необходимо, чтобы содержание общей щелочи в растворе, поступающем на карбонизацию, не превышало 140-150 г/л. С повышением концентрации щелочи в растворе увеличивается содержание этой примеси в $\text{Al}(\text{OH})_3$, что особенно важно при малой продолжительности карбонизации. Весьма эффективным приемом снижения химических примесей в тригидроксида алюминия является его водная обработка в автоклавных условиях при температуре 220-250 °С.

3.2.2. Технология гидротермального синтеза порошков

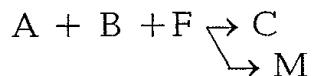
Обычно гидротермальный способ заключается в нагревании механической смеси исходных компонентов шихты А и В при заданных Р и Т. В растворе компоненты реагируют с образованием соединения:



Реакция может осложняться образованием метастабильного соединения:



Избавиться от метастабильного соединения можно изменением Р, Т, pH или степени кристалличности шихты. Возможно участие растворителя в образовании соединения:



В этом случае трудно избавиться от метастабильного соединения и необходимо подобрать другой растворитель.

В гидротермальном реакторе синтез можно проводить в градиенте температур и изотермических условиях. В последнем случае конвекционный массоперенос не происходит. Градиент температур ($T_1 > T_2$) позволяет управлять процессом синтеза, при этом синтез протекает по следующим механизмам:

- кристаллизация в месте нахождения шихты без переноса вещества;
- кристаллизация на месте с одновременным переносом вещества в зону T_2 ;
- растворение шихты в зоне T_1 , переноса вещества и кристаллизации вещества только в зоне T_2 ;
- образование вещества в зоне T_2 при одновременном синтезе в зоне T_1 .

Для примера рассмотрим взаимодействие ZnO и SiO₂ в слабощелочном растворе. В этом случае ZnO – неподвижный компонент, а SiO₂ легко растворяется. Поэтому Zn₂SiO₄ (виллемит) образуется только в зоне, где присутствует ZnO. В случае механической смеси (ZnO + SiO₂) в зоне T_1 синтез виллемита будет происходить на месте, а в зоне T_2 виллемит появится только за счет его растворения в зоне T_1 и кристаллизации из раствора.

Возможна ситуация, когда кристаллизация вещества в зоне T_2 протекает только до того момента, пока не закончится процесс синтеза в зоне T_1 . Дальнейшего поступления материала в зону T_2 не происходит. Это часто встречается при синтезе сложных соединений (например, берилла Be₃Al₂[Si₆O₁₈]). Возможны и трехзонные схемы.

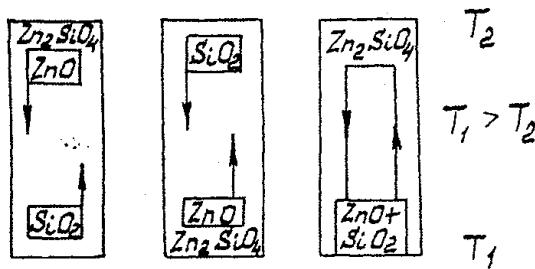
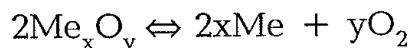


Рис. 3.2.6. Массоперенос при гидротермальном синтезе виллемита.

3.2.2.1. Синтез порошков простых и сложных оксидов

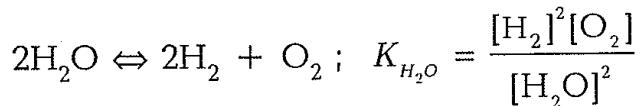
В этом случае используется равновесная диаграмма состояния сложной системы (Me-Me_xO_y-M_x(OH)_z-H₂O). Результат синтеза зависит от $P_{\text{H}_2\text{O}}$, Eh (окислительный потенциал) и pH раствора. Реакция



определяется P_{H_2} или P_{O_2} и константа такой реакции (при любых P и T):

$$K_{p,T} = \frac{[\text{Me}]^{2x} [\text{O}_2]^y}{[\text{Me}_x\text{O}_y]^2} \quad (3.2.18)$$

При этом вода диссоциирует по схеме:



Суммарная константа равновесия:

$$K = \frac{K_{p,T}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{Me}]^{2x} [\text{H}_2\text{O}]^{2y}}{[\text{Me}_x\text{O}_y]^2 [\text{H}_2]^{2y}} \quad (3.2.19)$$

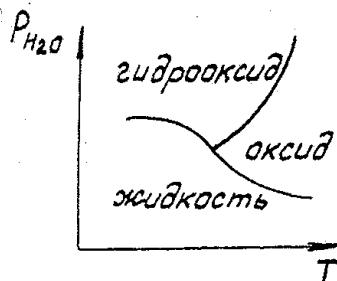


Рис. 3.2.7. P - T -диаграмма равновесия системы оксид-гидрооксид-вода.

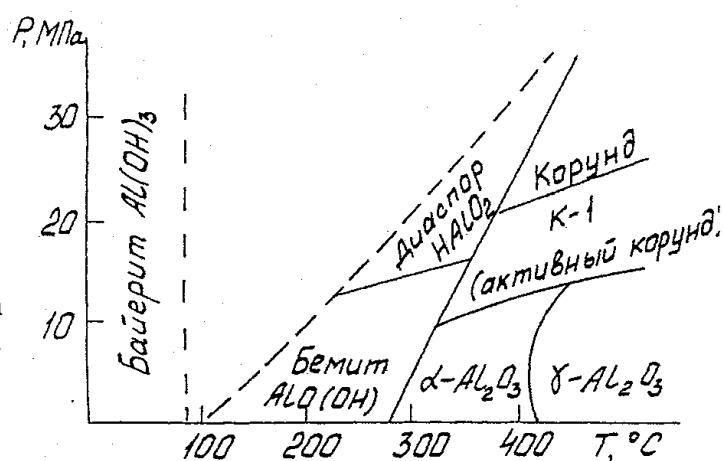


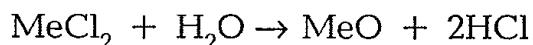
Рис. 3.2.8. P - T диаграмма для системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (по Торкару и Кришнеру).

Для поддержания высокого окислительного потенциала используют HNO_3 , H_2O_2 , перхлораты. Восстановительные условия создаются за счет введения в реактор водорода, либо за счёт участвующих в реакциях материалов футеровки (металлы, графит).

Гидротермальные процессы определяются (в случае достижения равновесия) видом P - T диаграммы состояния, которая в общем виде представлена на рис. 3.27, а для конкретной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ на рис. 3.2.8.

В зависимости от назначения (функции) оксида при дальнейшем использовании, синтез гидротермальным методом возможен по четырем схемам:

1. Синтез за счет реакции гидролиза:



Таким способом получают особо чистые оксиды (содержание примесей менее $10^{-3} - 10^{-4}$ масс.%). Реактор должен быть футерован тефлоном, кварцем, стеклоуглеродом или платиной. Температура должна быть выше линии равновесия оксид — гидрооксид на P - T диаграмме.

2. Синтез оксида путем конверсии аморфного оксида или гидрооксида. Таким способом также получают особо чистые оксиды. Процесс ведут при повышенных температурах ($350\text{-}550$ $^{\circ}\text{C}$). Для регулирования размеров кристаллов используют минерализаторы (гидрооксиды, карбонаты, фториды щелочных металлов и аммония).

3. Синтез из растворимых компонентов, дающих нерастворимый оксид. Автоклав при этом футеруют титаном ($\text{pH} < 7,0$), серебром ($\text{pH} > 7,0$), платиной или золотом.

4. Перекристаллизация исходного оксида для получения крупнокристаллического продукта в условиях градиента температур по длине реактора.

При синтезе сложных оксидов следует учитывать "основность" или "кислотность" компонентов. По правилу Ю.А.Пятенко, уменьшение координационного числа металла в оксидах ведет к повышению "кислотных" функций. Это характерно для Al, Ga, Ti, Zr, Sn, Cr, Mn, Fe, Sb. Алюминаты образуются в чистой воде при соотношении оксидов близком к стехиометрии, при $T > 500$ °C и $P > 100$ МПа. Иногда используют раствор NaOH. Для щелочноземельных элементов характерно образование гидрогранатов типа $\text{Me}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при пониженных температурах и давлении ($P = 50-80$ МПа, $T \leq 250$ °C).

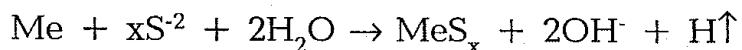
В качестве исходных реагентов используют оксиды, гидрооксиды, нитраты или алкоголяты соответствующих металлов. В последнем случае температура синтеза снижается.

Титанаты щелочных и щелочноземельных металлов получают в водных растворах NaOH или KF при $T > 350$ °C и $P > 8$ МПа. При этом конечный продукт загрязнен щелочными титанатами типа $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Исходные реагенты – гидрооксиды.

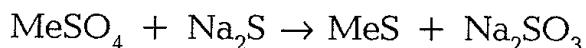
3.2.2. Гидротермальный синтез бескислородных соединений

В гидротермальных условиях возможно получение мелкокристаллических порошков металлов (Cu, Al, Au, As, Sb, Bi и т.п.) из щелочных водных растворов гидрооксидов при $T > 400$ °C и $P > 40-60$ МПа при наличии градиента температуры.

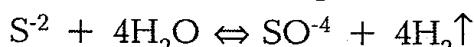
По этой же технологии синтезируют сульфиды, сульфогалогениды и галогениды. Реакция обычно проводится из металла и сульфидного иона:



Водород мешает реакции и потому можно использовать схему:



Так как возможно протекание реакции:



то необходимо контролировать Eh (окислительно-восстановительный потенциал).

Особенно широко гидротермальный метод используется для получения кварца и силикатов. При этом чаще всего используют водные растворы NaOH. При повышенных давлениях и температуре NaOH слабо ионизирована и потому доля ионов, по сравне-

нию с молекулярными формами, мала. Присутствие NaOH резко повышает растворимость SiO_2 до 60% масс. ($T = 400^\circ\text{C}$, $P = 120$ МПа, NaOH – 40%). В гидротермальных условиях в щелочных средах кристаллизуются силикаты только с высокоассоциированными силикатными радикалами (цепочные и слоистые формы).

Кристаллические формы силикатов, получаемых гидротермальным синтезом, зависят от конкретной системы и определяются концентрациями SiO_2 , NaOH, давлением и температурой.

3.2.2.3. Материалы и оборудование для гидротермального синтеза

Высокие механические и термические нагрузки, агрессивная химическая среда в реакторе предъявляют особые требования к материалам реактора и вспомогательных устройств.

Распределение напряжений в стенках сосуда высокого давления отвечает схеме (рис. 3.2.9).

Материал реактора должен иметь высокий предел текучести ($>10^3$ МПа) и относительно высокую пластичность (минимальное значение удлинения 12-15%). При работе материала в области упругой деформации, внутренние слои сосуда находятся в разноименно-напряженном состоянии, что является причиной недостаточной работоспособности. В области пластической деформации внутренние слои находятся в состоянии сжатия, от действия как радиальных, так и окружных напряжений. Это состояние предпочтительнее.

Для определения допустимого напряжения при соотношении наружного и внутреннего диаметра более 3, существует эмпирическое выражение:

$$P(\text{кбар}) = 0,1 \cdot \sigma_{0,2} (\text{кгс}/\text{мм}^2) \cdot \lg \delta (\%) \quad (3.2.20)$$

где $\sigma_{0,2}$ – напряжение при деформации 20%; δ – допустимая деформация, %.

Наиболее применимы для реакторов при 750°C и $P < 10$ кбар – сплав ЭП-455А и для $P < 5$ кбар – ЭП-437Б.

Первые аппараты для гидротермального синтеза, созданные в прошлом веке, представляли собой массивный стальной цилиндр, имеющий с двух сторон крышки на болтах. Уплотняющий элемент –

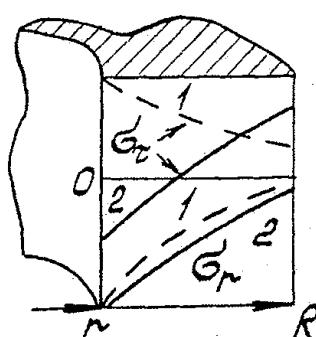


Рис. 3.2.9. Схема распределения напряжений в стенках сосуда высокого давления. 1 – в области упругой деформации; 2 – в области пластической деформации; R, r – наружный и внутренний радиусы; σ_r, σ_t – напряжения радиальное и окружное.

отожженная красная медь. Ц.Долтер (1912 г) предложил использовать в качестве футеровки платину и ее же – для уплотнения в сочетании с медью. Это повысило герметичность.

Е.Бауэр (1911 г) упростил конструкцию, применив обтюратор с резьбой, а на фланцевой поверхности прорезал канавку, куда затекала медь при уплотнении. Г.Мори и Ц. Феннер (1917 г) создали автоклав на базе конструкции Бауэра. Их предложение заключалось во введении нажимной гайки, которая легко удерживала обтюратор.

Такие автоклавы используются до настоящего времени.

Дальнейшее развитие аппаратуры связано с изобретением П.Бриджменом (1934 г) самоуплотняющегося затвора, работающего по принципу "некомпенсированной площади".

Во всех перечисленных конструкциях давление создавалось за счет паров воды (т.е. определялось степенью заполнения и температурой). Новым направлением было создание экзоклава, где герметизация внутренней полости осуществляется с помощью обтюратора с грузом или гидравликой (1949 г). Давление в таком сосуде создается за счет внешнего компенсирования. Такие соуды работают при параметрах до 1000 °С и давлении до 300 МПа.

Автоклав – это реактор на базе толстостенного цилиндра с внутренней футеровкой герметически закрывающийся специальным затвором. Обычно, это аппарат периодического действия. Основные требования к автоклаву: инертность к действию кислых и щелочных растворов, удобство и безопасность при эксплуатации, стойкость к высоким T и P в течение длительного времени. Давление в нем создается за счет расширения жидкости или газа. Используются автоклавы двух типов, которые отличаются принципом запирания.

Затвор Мори (рис. 3.2.10) не самоуплотняющийся. Поскольку внутреннее давление не способствует увеличению давления в

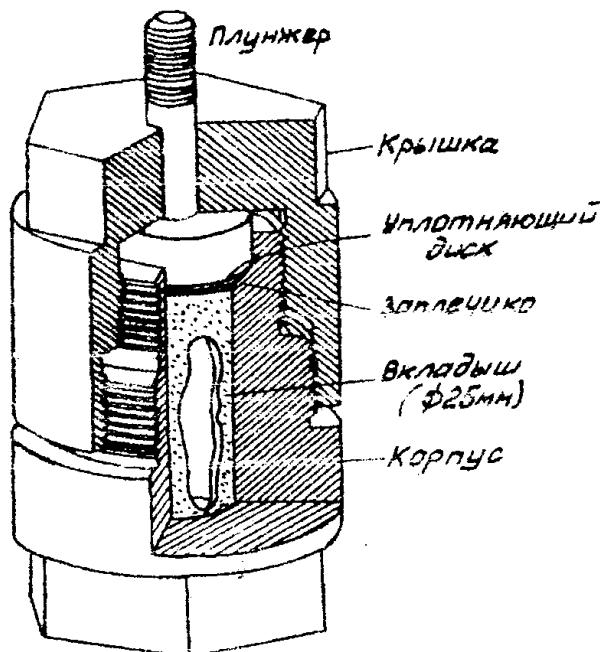


Рис. 3.2.10. Автоклав Мори для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях (первый тип запирания).

уплотнении, отсутствует и избыток давления в прокладке. В этом случае давление в прокладке создается за счет приложенного врачающего момента при закрывании сосуда. Поэтому при довольно низких давлениях может произойти утечка, если давление в автоклаве превысит давление в прокладке. Такие автоклавы обычно используются при давлениях меньше 60 МПа.

Для давлений выше 50 МПа применяется принцип затвора, предложенный Бриджменом (рис. 3.2.11). В этом случае давление, развивающееся в автоклаве, через поршень передается уплотнительным поверхностям, которые первоначально имеют чрезвычайно малую площадь соприкосновения. В результате, давление на уплотняющих поверхностях значительно превышает давление в сосуде. С возрастанием давления в автоклаве значительно быстрее увеличивается давление на уплотняющих поверхностях и поэтому на них происходит так называемое "самоуплотнение". Таким образом, достижимые давления ограничиваются прочностью автоклава на разрыв. Для повышения герметичности и допустимого давления на затвор его охлаждают либо через наружную водяную рубашку, либо с помощью внутреннего холодильника.

Очень эффективен экзоклав конструкции Штернберга. Это два реактора, соединенные капилляром высокого давления. В одном реакторе протекает гидротермальный процесс, а в другом создается давление за счет перегрева воды. Каждый реактор имеет независимые системы нагрева. Режимы работы T до 750 °С, давления до 350 МПа, объем — 100 см³.

Для предотвращения коррозии стенок реактора применяют вкладыши трех типов: футеровочный, плавающий, комбинированный (рис. 3.2.12).

Плавающий вкладыш помещается внутрь автоклава и между его стенками и корпусом заливается вода с коэффициентом заполнения, соответствующим заданному давлению. В качестве материала вкладыша используются тефлон ($T < 300$ °С), титан, золото, серебро, платина.

Подготовка реактора. Вновь изготовленный реактор прокаливают в печи сопротивления при 300-400 °С в течение суток. Затем тщательно подгоняется плунжер с уплотняющим кольцом и манжетой. Перед началом работы все резьбовые соединения смазываются графитовой или молибден-сульфидной сuspензией (для предотвращения слипания). Объем реактора измеряется путем заполнения водой (точность 0,01%). После завершения реакции реактор чистят механически и все отложения удаляют химическими реагентами.

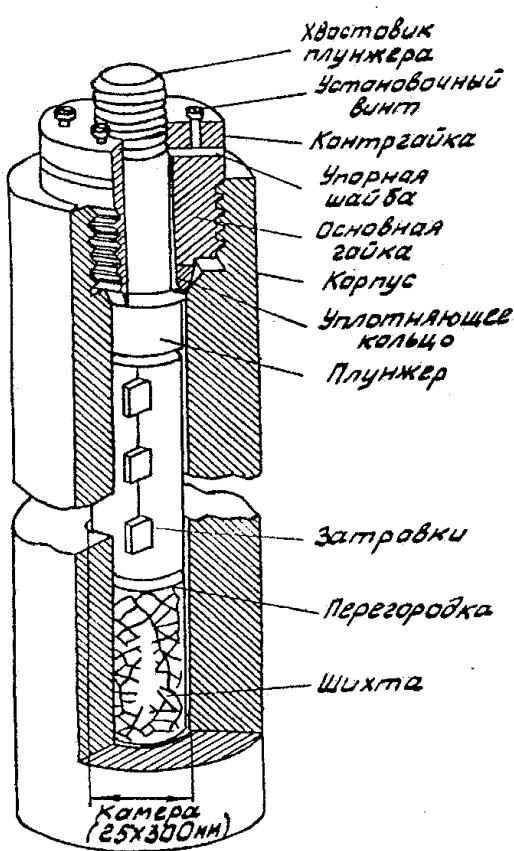


Рис. 3.2.11. Модифицированный автоклав Бриджмена для выращивания кристаллов в гидротермальных условиях (второй тип запирания).

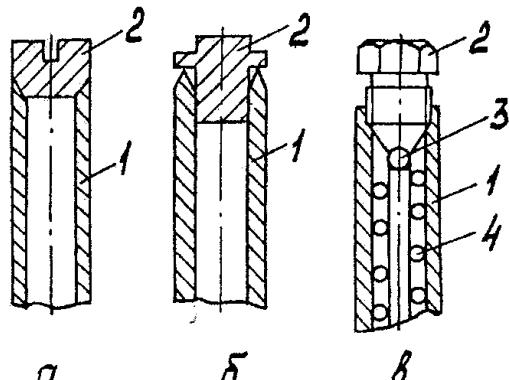


Рис. 3.2.12. Вкладыши для предотвращения коррозии стенок автоклава. а) футеровочный; б) плавающий; в) комбинированный. 1 — корпус, 2 — крышка, 3 — уплотнение, 4 — футеровка.

Подготовка шихты. В зависимости от кинетики процесса, целей и экономических соображений, в качестве шихты используются механические смеси химических реагентов, суспензии, гели, стекла или мелкодробленые спеки.

При температуре выше 400 °C, особенно в концентрированных растворителях, характер подготовки шихты не играет особой роли. Для низких температур и слабо концентрированных растворов рекомендуется применять аморфные продукты обезвоживания и прокалки гелей.

3.2.2.4. Гидротермальная технология корунда

На Р-Т диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ (рис. 3.2.8) при низких давлениях 1,5-30 МПа и температурах 0-100 °C стабильной фазой является байерит — $\text{Al}(\text{OH})_3$. При температурах от 200 до 300 °C и при давлениях до 15 МПа отмечено существование бемита $\text{AlO}(\text{OH})$. При более высоких давлениях стабильной является фаза диаспора HAlO_2 .

Весьма примечательна область температур 290-400 °C, где получают $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при низких давлениях. При более высокой тем-

пературе образуется $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Это, по крайней мере, странно, т.к. при повышении температуры следовало бы ожидать существование более стабильной фазы – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Тем не менее, существование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при относительно низких температурах и давлении безусловно представляет интерес.

Повышение давления при относительно низкой температуре (350-360 °С и выше) приводит к образованию так называемого активного корунда - К-1. Этот материал (реакционно-способный $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) образуется в интервале температур 593-673К при давлении водяного пара от 1,52 до 10,1 МПа. Реакционный корунд (К-1) с размерами частиц 30-80 нм (0,03-0,08 мкм) имеет более низкую, по сравнению со стабильным корундом, плотность, равную 3,7 г/см³ и большую удельную поверхность (около 70 м²/г). Все эти качества делают его привлекательным для получения керамики и керамических изделий: абразивный инструмент самозатачивается, так, он представлен множеством резцов величиной в доли мкм; керамику можно сделать очень плотной (существенно прочнее, чем из бемита или тригидроксида).

Гидротермальный способ является перспективным для получения Al_2O_3 высокой чистоты.

При давлении выше 30 МПа и температуре 400 °С устойчивой фазой в системе является корунд. По данным В.Г.Казакова устойчивая фаза $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунда) наблюдается при температуре ≥450°С и давлении 40 МПа.

Область существования активного корунда (К-1). Ранее в области существования активного корунда определяли лишь $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В открытой новой фазе содержится вода в количестве от 0,15 до 0,17 моль H_2O на моль Al_2O_3 . Плотность 3,7 г/см³ была ниже, чем для стабильного корунда, которая составляет 3,9 г/см³. Рентгенограммы активной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и стабильного корунда согласуются. Средние размеры основных частиц были определены с помощью счетчика – трубки ионометра, и колебались в пределах от 300 до 800Å. Удельная поверхность этого порошка была определена с особой тщательностью по методу БЭТ (адсорбция азота) и составляет 40-70 м²/г. Определенная средняя величина диаметров пор колеблется между 100 и 150Å. При этом максимум в распределении пор не отмечено. Это приводит к выводу, что эти поры представляют пространство между частицами. Т.е. активный корунд состоит из мелких монокристаллов, но агломерирован.

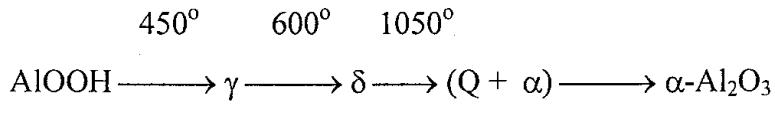
Если физические свойства активного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительно отличаются от свойств стабильных материалов, различие в их реакционной способности еще сильнее. Как стабильные, так и активные корунды обычно нерастворимы в кислотах и щелочах, и

не реагируют с другими веществами, исключая экстремальные условия (например, в концентрированной серной кислоте). Интересной является реакция гидратации активной $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ до бемита и диаспора. Эффект от этой реакции состоит в том, что таким образом можно получать большие количества бемита и диаспора без затравки.

Следует заметить, что реакции с активными веществами обычно начинаются раньше, протекают быстрее и более интенсивны, чем с обычными веществами. При нагревании или спекании веществ в активном состоянии реакция между различными компонентами может наступать при более низких температурах. Этот вывод весьма важен при обсуждении проблемы создания конструкционной керамики.

При нагревании на воздухе корунда К1 от температуры 20 °C до 560 °C в течение 12 часов наблюдается превращение; при 640 °C образуется новая решетка, представляющая $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Вообще следует считать форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (К-1) устойчивой до 860 °C. Выше 860 °C на рентгенограммах встречаются линии $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а выше 920 °C наблюдается только $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Влияние различных минерализаторов на размеры, форму и фазовый переход получаемых частиц. Процесс перекристаллизации гидратов окиси алюминия отвечает схеме:



Многочисленные исследования дегидратации гидрооксидов и переходных фаз оксида позволили определить, какие факторы оказывают влияние на температуру фазового перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такими факторами являются тип и гранулометрический состав сырья, содержащиеся в нем загрязнения и определенные добавки, а также тип газовой атмосферы в процессе кальцинирования. Установлено, что добавка некоторых веществ, например, NH_4 , NH_4F , AlF_3 и H_3BO_3 к кальцинированному гидрооксиду алюминия вызывает снижение температуры превращения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ примерно на 200...250K; ионы калия, натрия и кремния, содержащиеся в кристаллической решетке гидрооксида вызывают повышение температуры перехода γ и δ в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Введение небольших количеств оксида, например, ThO_2 , ZrO_2 или SiO_2 в гидрооксид также вызывает повышение температуры перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в то время как добавка 1-10% масс. Fe_2O_3 , MgO , NiO , CuO , TiO_2 и Na_2O вызывает снижение температуры перехода в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такой же эффект вызывает кальцинирование в атмосфере фтора или хлора.

Экспериментально установлено, что в широком интервале можно изменять свойства получаемого $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, такие как, чистоту, зерновой состав, пористость, удельную поверхность и т.д.

Существенное увеличение скорости образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ вызывают фтористые соли. Наибольшее снижение температуры образования α -модификации наблюдается при введении AlF_3 . Повышение скорости и интенсивности фазового превращения замечено в случае использования NH_4F . Таким образом, по степени снижения температуры образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наиболее эффективным оказался AlF_3 , а по увеличению скорости и интенсивности структурных превращений – NH_4F .

При нагревании бемита с фтористыми солями образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в области более высоких температур, чем при нагревании гидрагилита $\text{Al}(\text{OH})_3$. Образование α -модификации из бемита в присутствии фтористых солей протекает с большей скоростью.

Активность минерализаторов возрастает в следующей последовательности: $\text{H}_3\text{BO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{AlF}_3 - \text{NH}_4\text{F}$.

При гидротермальном синтезе, в зависимости от состава исходного раствора, наблюдалось образование кристаллов корунда двух типов. В карбонатных растворах (K_2CO_3 , Na_2CO_3) кристаллизовались лишь пластинчатые кристаллы. При тех же условиях в бикарбонатных растворах (KHCO_3 , NaHCO_3) образуются, как правило, призматические кристаллы.

Отмеченное изменение облика кристаллов отражает изменение относительной скорости роста граней корунда в карбонатных и бикарбонатных растворах. Изучение кинетики кристаллизации Al_2O_3 показало, что в растворах K_2CO_3 и Na_2CO_3 скорость роста грани пинакоида обычно не превышает сотых долей миллиметра в сутки. Это обстоятельство обуславливает образование пластинчатых кристаллов.

В бикарбонатных растворах скорость роста пинакоида возрастает до десятых долей мм/сутки, кристаллы приобретают призматический облик. Температура, давление и концентрация исходных растворов не оказывали заметного влияния на облик кристаллов. Более существенную роль играет величина пересыщения. В общем случае, как в карбонатных, так и в бикарбонатных растворах с увеличением пересыщения возрастает удлинение кристаллов по оси. Особенно резко это проявляется в бикарбонатных растворах: при низких пересыщениях (перепад температур около 10 °C) в них образуются лишь пластинчатые кристаллы, как и в растворах K_2CO_3 и Na_2CO_3 .

В проведенных экспериментах габитус кристаллов корунда определяется содержанием углекислоты в щелочных растворах: по мере повышения концентрации HCO_3^- наблюдается переход от пластинчатых форм к удлиненным кристаллам. Резкое изменение относительной скорости роста граней корунда в этом случае может быть объяснено активным воздействием бикарбонатного иона на химически адсорбированный слой воды, присутствующей на гранях кристаллов корунда в виде примеси.

Японскими исследователями (Ямагути, Горо, Янагидо и др.) также было исследовано влияние ряда минерализаторов на габитус образующихся кристаллов корунда.

В эксперименте установлено, что в обычных гидротермальных условиях без минерализаторов (без затравки) образуются гексагональные кристаллы пластинчатого типа с величиной кристалла 20-50 мкм. Введение 0,1 моль CuSO_4 приводит к кристаллам призматического облика величиной до 100 мкм. В присутствии 0,1 моля ZnSO_4 наблюдается удлиненная (вытянутая) призма с отношением $l/d=6$. Перекристаллизация Al_2O_3 в присутствии модификатора 0,1 моля $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ вызывает изометричный габитус кристаллов ~20...50 мкм (кубической или гексагональной формы). Перекристаллизация в условиях 0,1 моля $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ придает кристаллам форму бипирамиды (их средний размер 30...50 мкм). Кристаллизация в присутствии 0,025 моля $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ приводит к получению почти изометричных призм.

Для производства керамических материалов из корунда, в зависимости от их назначения, требуются зерна с диаметром ниже 1 мкм или зерна в интервале 10...30 мкм, а иногда, кроме того, необходима однородность зернового состава, сферическая форма зерен и т.д.

В последние годы возрос интерес к использованию влияния определенных добавок (катионов металлов, химических соединений) на свойства оксидной керамики. Большинство исследований связано с изучением влияния относительно больших концентраций добавок металлов на процесс роста зерен оксидной керамики.

Установлено, что хром, никель и вольфрам ингибируют, а титан и марганец ускоряют рост зерен Al_2O_3 при спекании. Из чего вытекают дополнительные требования к исходным порошковым материалам. На размеры получаемых кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказывают влияние следующие факторы:

1. Размеры исходного материала (степень корреляции влияния 0,99). Использование измельченного исходного материала обеспечивает резкое снижение размеров корундовых частиц (оп-

тимальный размер для гиббсита 10-20 мкм при температуре обработки 450-500 °C).

2. Снижение температуры синтеза и отношения твердого к жидкому в исходной шихте также приводит к снижению размеров корундовых частиц со степенью влияния 0.95.
3. С уменьшением давления в автоклаве (степень влияния 0.9) снижаются размеры частиц (α -Al₂O₃ получается при P>20 МПа, при меньших получают форму K-1).
4. Размер частиц продукта α -Al₂O₃ увеличивается с увеличением pH, в кислых условиях образуется очень мелкий продукт α -Al₂O₃.
5. Имеет место значительное удаление загрязнений, особенно Na₂O и SiO₂.
6. Чем быстрее осуществляется набор температуры в автоклаве (степень влияния 0.85), тем мельче оказываются частицы корунда.
7. С уменьшением продолжительности синтеза и ускорением охлаждения автоклава по завершению синтеза (степень влияния 0.8) размеры частиц снижаются.

Характерной особенностью гидротермального синтеза в исследуемых условиях является то, что размеры получаемых корундовых частиц достаточно близки, порошок представлен, как правило, тремя-четырьмя фракциями (рис. 3.2.13, 3.2.14). Так, полученные в воде порошки представлены в основном (~85%) фракцией 63-28 мкм, то есть микропорошками M63, M50 и M40; в растворе NH₄OH – на 85% фракцией 40-20 мкм (порошками M40, M28 – M20). Синтез из исходного материала с добавлением NH₄Br обеспечивает получение порядка 70% частиц с фракцией 10-3 мкм, т.е. микропорошки M10, M7-M5.

Указанное обстоятельство обеспечивает выпуск порошков только той зернистости, которая имеет в данное время спрос и рациональное использование сырьевых и энергетических ресурсов.

Отличительной особенностью процесса ГТС является возможность получения частиц различной формы (от изометричной, до вытянутых бочкообразных) при добавлении в шихту исходного материала различных минерализаторов

Для порошков ГТС характерна монокристаллическая структура без заметных дефектов кристалла, характерная для монокорунда, что определяет их улучшенные физико-механические характеристики. (Монокорунд – абразивный материал, отличающийся повышенной изометричностью частиц и их прочностью, обеспечивающий высокую стойкость инструмента; в настоящее время по соображениям требований к экологической безопасности не выпускается.).

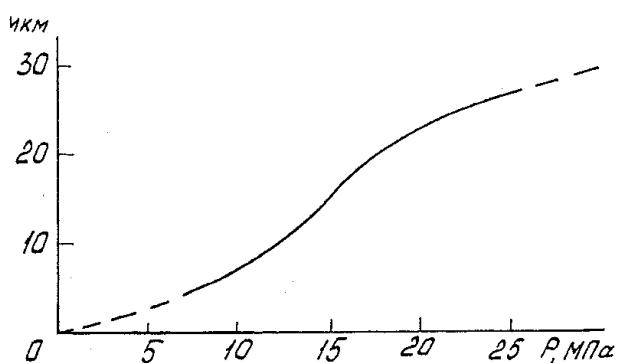


Рис. 3.2.13. Влияние давления на размер кристаллов при 450 °C.

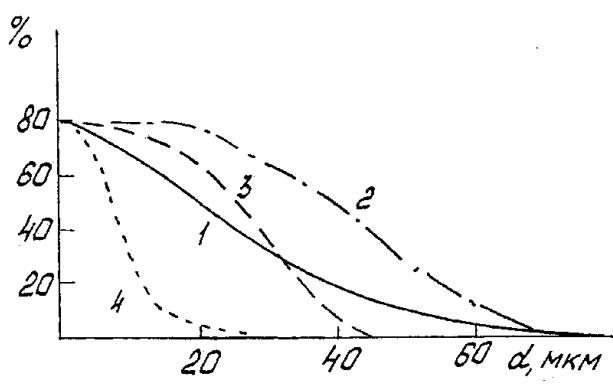


Рис. 3.2.14. Размеры получаемых корундовых частиц при гидротермальном синтезе. 1 — зерновой состав (усредненный) измельченного на микропорошки электрокорунда; 2 — зерновой состав порошка ГТС (500 °C, 30 МПа, 2 часа, водный раствор); 3 — то же, но с использованием измельченного тригидроксида алюминия в растворе NH_4OH ; 4 — то же, но с добавлением NH_4Br .

На рис. 3.2.15 представлены результаты испытания микропорошков ГТС на режущую способность полученных по режиму ($T = 500$ °C, давление 400 атм, продолжительность синтеза 4 часа, продолжительность набора температуры 13-17 час) в сравнении с режущей способностью микропорошков белого электрокорунда, серийно выпускаемого Московским заводом шлифовального инструмента. Зерновой состав микропорошков определен по методике Федерации европейских производителей абразива (ФЕПА), где зернистость порошка определяется его медианным размером, снятым с кривой распределения частиц по крупности.

По данным эксперимента, режущая способность микропорошков ГТС, полученных в водном растворе существенно (на 30-60%) выше, чем аналогичный показатель порошков белого электрокорунда. Что касается микропорошков, полученных в растворе $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KHCO}_3$, то их режущая способность также выше, чем у порошков белого электрокорунда, но рабочие показатели несколько ниже (превышение составляет 20-30%, в зависимости от зернистости). Такие результаты объясняются изометричной формой частиц, остротой граней, кристаллической структурой материала и точностью классификации порошка по крупности.

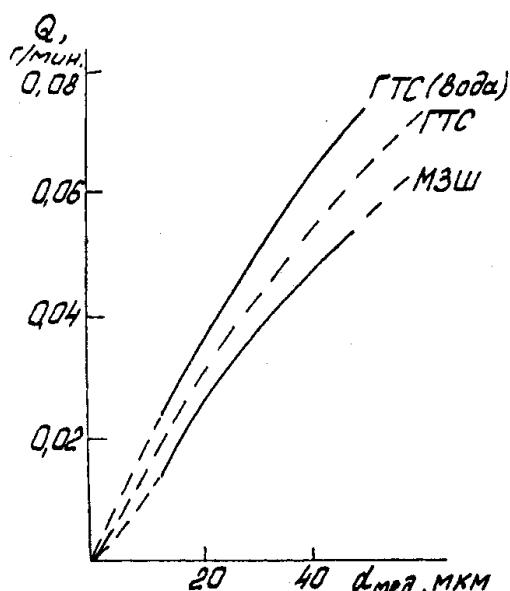


Рис. 3.2.15 Результаты испытания микропорошков ГТС на режущую способность в сравнении с режущей способностью микропорошков белого электрокорунда.

М40 ГТС показали, что гидротермальный корунд может успешно использоваться в качестве материала для шлифовального инструмента, используемого при обработке стали. При этом коэффициент шлифования круга из гидротермального корунда твердостью СМ2 в 1,5 раза выше аналогичного коэффициента для круга из белого электрокорунда.

Аналогичных результатов следует ожидать от работы гидротермального корунда в шлифовальной шкурке, различных пастах и сусpenзиях.

Преимущества гидротермального синтеза заключаются в том, что:

- налицо экологическая безопасность процесса производства корундового материала; процесс беспыльный, бессточный и безотходный;
- в процессе переработки исключаются операции дробления, измельчения и обогащения получаемых продуктов, что снижает трудо- и энергозатраты, а также экологическую опасность процесса;
- возможно получение узкого диапазона зернистостей, что обеспечивает более эффективное использование оборудования и позволяет более полно удовлетворять потребностям народного хозяйства;

Если говорить об эффективности использования порошков ГТС для изготовления различного инструмента, то эта сфера пока мало изучена. Тем не менее, уже первые испытания опытных брусков 10x10x70 на основе микропорошка М10 на операции черного суперфиниширования дорожек качения подшипников показали их перспективность в связи с резким (в 4 раза) снижением шероховатости обработанной поверхности и возможности совмещения операций чернового и чистового суперфиниширования при использовании микропорошка более крупных зернистостей.

Предварительные испытания шлифовальных кругов ПП150х6х32 из микропорошков

- возможно изменение, в известных пределах, формы получаемых частиц, что весьма важно для использования последних на различных операциях абразивной обработки;
- исходный материал для синтеза корунда относительно дешев и доступен. В принципе, в качестве исходного материала может служить практически любой алюминийсодержащий минерал. Однако, для обеспечения высокой чистоты получаемого корунда, следует использовать тригидроксид Al, бемит и глиноzem. Для еще большего удешевления продукта можно использовать отходы производства, например, отработанные катализаторы.

Таким образом, процесс ГТС корунда представляет собой энергосберегающую, экологически безопасную технологию получения корундовых порошков с возможностью изменения дисперсности материала и формы частиц. При получении изометричных частиц процесс их классификации по крупности упорядочивается, вероятность попадания "сверхпределных" частиц снижается и появляется возможность резкого повышения качества обработки различных материалов.

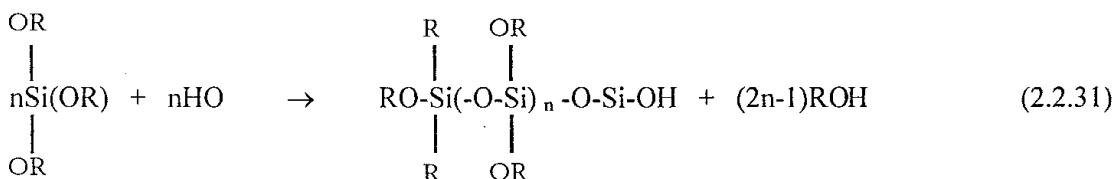
3.2.3. Золь-гель технология получения порошковых материалов

Золь-гель (ЗГ) процесс реализует особенности коллоидного состояния твердых материалов, занимающего промежуточное положение между истинными растворами и макроскопическими смесями.

Золь — коллоидное состояние твердого в избытке жидкости; гель — коллоидное состояние жидкости, диспергированной в большом количестве твердого вещества.

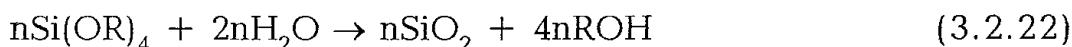
То есть, на первом этапе удаление растворителя из жидкого раствора приводит к состоянию золя, затем - в состояние геля. В результате, в системе протекают процессы упорядочения при той или иной степени полимеризации.

Типичным примером является образование оксидов из алгоколята металла. Если подвергнуть гидролизу алкоголят, то протекает реакция полимеризации с образованием связей металл — кислород — металл или полимеров в коллоидном состоянии. Раствор становится золем, а при дальнейшем развитии процесса полимеризации застывает в виде геля. Первый этап описывается реакцией:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{OH}_5$ или другие алкильные группы.

Второй этап характеризуется трехмерной полимеризацией (при избытке воды):



При термообработке получается керамика SiO_2 . Путем подбора количества воды, кислот и щелочей (служат катализаторами гидролиза) можно изготовить пленки, волокна и пористые массивные изделия.

Вид продукции определяется направлением процесса полимеризации: линейным или сетчатым. Это определяется параметрами раствора "прекурсора" (предшественника).

В первом случае, по мере удаления растворителя возрастает вероятность перекрецивания звеньев. После достижения некоторой пороговой величины таких перекрециваний, вязкость раствора резко возрастает до образования геля.

Во втором случае, старение раствора приводит к дегидратации и реакциям гидролиза с образованием пространственного полимера, дающего случайно распределенные коллоидные частицы. Дальнейшая полимеризация приводит к образованию сетчатой структуры с удалением органических групп, и гелеобразованием.

Качественные характеристики продукта определяются контролем скорости гидролиза и конденсации. Для этого необходимо поддерживать заданные молярные соотношения воды и алкоголята.

В случае тетроэтилортосиликата (ТЭОС) при низких pH ($< 2,5$), при низком молярном соотношении вода/алкоголят, образуются линейные полимерные образования, которые перекрециваются, образуя гель. При высоком соотношении вода/алкоголят полимерные формы не скрещиваются и дают слабо связанные кластеры или малые коллоидные частицы.

При $\text{pH} > 2,5$ поликремнивая кислота дает коллоидные частицы и слабо связанные кластеры. В зависимости от pH и степени разбавления эти частицы могут агрегатироваться с образованием коллоидного геля. В изоэлектрической точке при $\text{pH} = 2,5$ наблюдается минимальная скорость гелеобразования. В интервале $2,5 < \text{pH} < 7$ идет стабилизация золя.

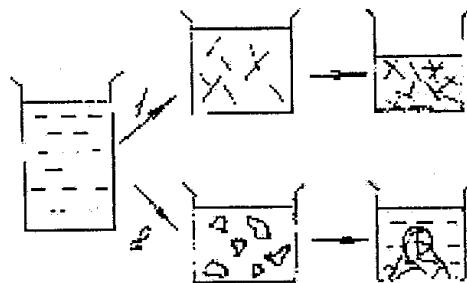


Рис. 3.2.16. Направления процесса полимеризации в растворе предшественнике (прекурсоре).

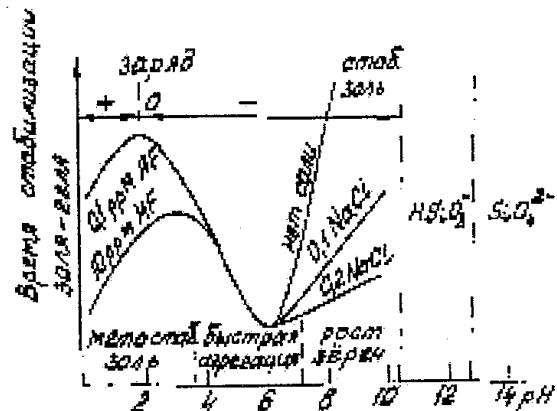
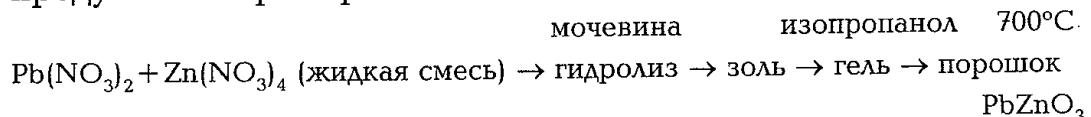


Рис. 3.2.17. Влияние рН на коллоидную систему кремнезем — вода.

В гелеобразном состоянии можно создавать необходимые смеси элементов на молекулярном уровне, что позволяет синтезировать порошки сложных соединений при высокой гомогенности продукта. Например:



3.2.4. Золь-гель технология материалов из оксида алюминия

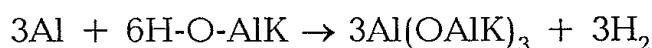
Первый этап ЗГ процесса производства керамических материалов на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – получение устойчивых золей γ -моно-гидроксида алюминия. Для этого твердый гидрооксид (бемит или псевдобемит) переводят в коллоидный раствор, заряжая поверхность твердых частиц за счет адсорбции на ней ионов водорода или многовалентных металлов (Al^{+3} , La^{+3} и т.д.). Необходимо получить как можно более тонкодисперсные и хорошо окристаллизованные частицы, т.к. это обеспечивает стабильность золей во времени, высокую однородность смешения и эффективные действия добавок.

Существуют три промышленных способа получения бемита, в которых технический гидрооксид алюминия подвергается нитратной, сульфатной или алюминатной обработке:

- $\text{Al(OH)}_3 + \text{кислота} \rightarrow \text{соль алюминия} + 3\text{H}_2\text{O}$
- соль алюминия + $\text{NH}_4\text{OH} \rightarrow \text{соль аммония} + \text{Al(OH)}_3$
- $\text{Al(OH)}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaAlO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
 $\text{NaAlO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{AlOOH} + \text{NaNO}_3$

Однако, эти способы дают относительно грубодисперсные продукты, которые невозможна пептизировать. Стабильные коллоидные растворы бемитного состава впервые получены Иолдасом в 1973 г., который применил алкоксида алюминия в качестве исходного сырья. При гидролизе в горячей воде (80-90 °С) они дают осадки бемита, пептизируемые кислотами с образованием полуопрозрачных устойчивых во времени золей.

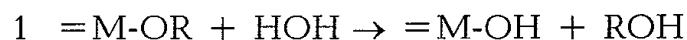
Алкоксиды (алкоголяты) — металлоорганические соединения алюминия, в которых металл связан с алкильным радикалом через атом кислорода. Синтез алкоголятов проводят из металла и спирта с использованием катализаторов (ртутных солей, иода, солей алюминия, железа):



Вид группировки алкоголята калия подбирается с учетом агрегатного состояния и способа очистки. Например, изопропилат алюминия — твердый и очищается путем вакуумной перегонки; фторбутоксид алюминия при комнатной температуре — вязкая жидкость.

Промышленная технология фирмы "Спейшим" основана на синтезе жирных спиртов "Алфол", используемых для производства синтетических моющих средств. Исходное сырье: металлический алюминий и этан, из которых получают этилат алюминия. После удлинения углеводородной цепочки до $\text{C}_4\text{-C}_{22}$, алкилалюминиевые соединения окисляют в мягких условиях с использованием катализаторов, в результате кислород занимает положение между металлом и алкильным радикалом. Получают смесь алкоксидов различного состава из предельных и непредельных углеводородов. Смесь разделяют ректификацией, а алкоксиды подвергают гидролизу. При гидролизе в горячей воде и после очистки осадка от адсорбированной органики продукт состоит из бемита с примесью оксида титана (0,1-0,5%). Титан попадает в конечный продукт из катализатора окисления алкилатов алюминия. Продукты такого типа имеют фирменное название "катапал", "пурапал", и выпускаются фирмами США, ФРГ и других стран. При пептизации из них образуются полупрозрачные золи, имеющие при боковом освещении голубоватую, а в проходящем свете — желтоватую окраску.

Процесс гидролиза алкоголята алюминия протекает в две стадии:



В результате конденсации образуются связи М-О-М, что приводит к полимеризации и формированию структурных сетей. Варьируя скорость и продолжительность реакции можно управлять размером получаемых частиц и макромолекул. В случае гидролиза алюминиевых соединений большое влияние на размер частиц оказывает соотношение аллоксида-воды. При взаимодействии фторбутоксида алюминия с водой при 80 °С образуется кристаллический бемит, при 25 °С – рентгеноаморфный бемит, во влажном воздухе – байерит. При этом байерит имеет вид правильно ограненных кристаллов и не может быть переведен в золь.

Для реализации ЗГ технологии прежде всего необходима высокая воспроизводимость результатов гидролиза. Для этого используют большой избыток воды, что позволяет избежать перегрева смеси и получить стабильный состав получаемых продуктов (соотношение от 1:100 до 1:50), при температуре выше 80 °С. После отгонки спирта с водяным паром образуются рыхлые осадки гидрооксида, которые можно отделить декантацией или иным методом. В результате формируются упорядоченные бемитные кристаллы размером 10-20 нм.

Механизм гидролиза аллоксидов алюминия зависит также от вида спиртового радикала, т.е. от степени ковалентности связи Me-O-R, температуры, примесей и др.

Гидролизом аллоксидов алюминия при добавлении ионов, заряжающих поверхность частиц, формируют коллоидные растворы (золи), т.е. пептизируют их. Такими ионами являются ионы водорода, ионы многовалентных металлов Al^{3+} , La^{3+} и т.п. Пептизация осуществляется также сильными кислотами – HNO_3 , HCl , HClO_4 , не обладающими комплексообразующими свойствами. Для пептизации непригодны HF , HJ , H_2SO_4 , H_3PO_4 .

Хорошо сформированные прозрачные золи возможно получить действием органических кислот (уксусной, трихлоруксусной, муравьиной), но не многоосновных (щавелевой, фталевой, лимонной и др.). Наиболее хорошие результаты получаются при пептизации свежеполученных осадков бемита через 15-30 минут после окончания гидролиза. Температура пептизации должна быть выше 80 °С, т.к. в противном случае скорость образования коллоида низкая. В зависимости от вида кислоты и ее количества частицы золя имеют форму пластинок размером 200-400 Å при толщине около 50 Å.

В определении результата пептизации главную роль играет структура поверхности оксида алюминия, но она изучена еще недостаточно. Считается, что пептизаторы адсорбируются на по-

верхности микрочастиц, участвуют в формировании двойного ионного слоя и изменяют ионную силу дисперсионной среды. При этом сжатие двойного электрического слоя приводит к уменьшению радиуса сил ионно-электростатического отталкивания, снижению коагуляционной устойчивости объектов, т.е. формированию агрегатов из частиц и коагуляционной сетки. В соответствии с правилом Шульца-Гарди критическая концентрация коагуляции частиц n связана с зарядом иона Z по закону: $nZ^6 = \text{const}$, т.е. увеличение заряда резко снижает устойчивость золей.

В качестве пептизаторов могут использоваться дисперсные частицы ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgAl_2O_4 и т.д.). Эти частицы имеют иные электрические свойства поверхности, в результате чего могут возникать ионно-электростатические силы притяжения, приводящие к гетерокоагуляции.

Процессы гелеобразования и обезвоживания гелей. В объеме золя при пептизации возникают агрегаты, состоящие из большого числа микрочастиц, которые объединяются с образованием сплошной сетки. В результате золь теряет текучесть, превращаясь в студнеобразную массу – гель. Именно в этот момент закладывается основа структуры конечного продукта. По мере удаления воды вязкость геля нарастает, при этом гель обладает сильными тиксотропными свойствами (в покое загустевает, а при перемешивании разжижается). Концентрация твердого Al_2O_3 меняется в геле от 1 до 25% масс., в зависимости от вида электролита.

Многовалентные катионы дают очень прочные структуры при низкой концентрации твердой фазы. Такие гели при сушке дают большую усадку, что вызывает сильное внутреннее напряжение и растрескивание, что нежелательно.

При пептизации кислотой минимальный объем геля отвечает составу 0.07 М кислоты на 1 М бемита. При меньшей и большей концентрации объем осадка возрастает.

Усадка гелей может осуществляться по двум механизмам.

В первом случае существует поверхность раздела гель - пар. Жидкость геля по тончайшим капиллярам поднимается к поверхности геля и испаряется. Капиллярные силы при этом сжимают гель и он уменьшается в объеме. Желательно уменьшить при этом деформацию и добиваться ее однородности. Если капилляры не одинаковы по диаметру, то силы поверхностного натяжения разнородны и жидкость из крупных капилляров перекачивается в мелкие и испаряется. Это нарушает целостность геля.

По второму механизму, гель, уменьшаясь в объеме, остается под слоем дисперсионной среды. Это называется синерезисом. Усадка геля при этом однородна и происходит только за счет

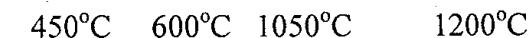
изменения взаимного положения частиц. Это характерно, в основном, для полимерных гелей, но наблюдается иногда и в гелях бемита.

Введение специальных веществ — модификаторов осушения (форамид, диметилфорамид — для SiO_2 , глицерин, этиленгликоль — для Al_2O_3) — позволяет синтезировать однородные крупнопористые материалы. При этом материал приобретает пластичность и не растрескивается при сушке.

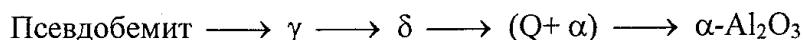
Сушку можно осуществлять разными способами — распылением, экструзией, прессованием и т.д. В результате обезвоживания получаются ксерогели — микропористые твердые тела. Типичные ксерогели бемита имеют удельную поверхность 180-220 $\text{м}^2/\text{г}$, объем пор 0,4-0,7 $\text{см}^3/\text{г}$, диаметр пор 40 Å. Ксерогели могут быть в виде крупных обломков, кусочков, зерен, гранул, в виде порошка и чешуек. Трещины в ксерогеле снижают прочность в образующихся зернах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Обжиг ксерогелей. Последовательность превращений бемита в оксид зависит от степени кристалличности.

Хорошо окристаллизованный бемит (кристаллики более 1 мкм) разлагается по схеме:



Гелеобразный бемит при нагревании распадается по схеме:



3.2.5. Криохимическая технология получения порошков

Технология керамических изделий предъявляет высокие требования к дисперсности материалов, которые могут быть удовлетворены с использованием криохимической технологии. Суть криохимической технологии состоит в разбрызгивании водного раствора исходного материала в низкотемпературном растворителе. Затем, когда при охлаждении капель происходит затвердование, то осаждается лед и кристаллы исходного вещества. При понижении давления лед возгоняется, т.е. происходит сушка без плавления. В результате остается вещество исходного материала. Так как в процессе сушки водный раствор не образуется, то не происходит рост частиц и их коагуляция. Этот метод используется при синтезе многокомпонентных порошков, где требуется

высокая дисперсность и гомогенность, а также в том случае, когда вещества являются не термостойкими.

Основная технологическая цепочка (рис. 3.2.18) начинается с приготовления исходных водно-солевых растворов, которые смешиваются в строго заданном соотношении, отвечающем составу целевого продукта. При приготовлении смешанного раствора следует быть уверенным в совместимости солей и устойчивости их раствора. Под совместимостью в данном случае понимается способность солей образовывать истинные растворы. Например, для синтеза никель-цинковых ферритовых материалов общей формулы $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ можно использовать водные растворы сульфатов никеля, цинка и железа (II), которые образуют истинный раствор с любым требуемым соотношением компонентов. При этом необходимо следить за кислотностью раствора, для которого значение pH должно быть в пределах от 1.5 до 2.5. Нижнее значение pH обусловлено существенным замедлением процессов сублимационной сушки, верхнее — потерей раствором стабильности в результате интенсивного окисления кислородом воздуха Fe (II) до Fe (III) и значительным ускорением процессов гидролиза, часто приводящих к выпадению осадка. Поэтому растворы с $pH \geq 2$ нельзя долго хранить и следует использовать сразу после приготовления.

Иногда можно применять не только истинные, но и коллоидные растворы, а также суспензии и взвеси. Один из подобных приемов оказался полезным при синтезе сегнетоэлектрических материалов на основе титаната-цирконата свинца $Pb(Ti_{1-x}Zn_x)O_3$ (PLZT).

В этом случае жидкую смесь (нитраты Pb, La, Zn + $Ti(OCC_3)_4$) после кристаллизации подвергается лиофильной сушке ($500^{\circ}C$), в результате которой образуются частицы PLZT.

Известно, что растворы нитратов титанила и цирконила устойчивы лишь при значительном избытке азотной кислоты. Однако присутствие HNO_3 в большом количестве делает практически невозможным проведение сублимационной сушки из-за низкотемпературного плавления криогранулята. Поэтому используют дополнительный прием, основанный на обработке смешанного раствора нитратов титанила, цирконила и свинца анионитом в OH^- форме. В результате замены нитрат-ионов в растворе на ионы гидроксила, образуются устойчивые коллоидные растворы, пригодные для дальнейшей переработки.

При использовании суспензий и взвесей следует учитывать, что уровень смешения компонентов ограничен размерами присутствующих твердых частиц. Подобный прием используется для синтеза катализаторов, нанесенных на поверхность инертной

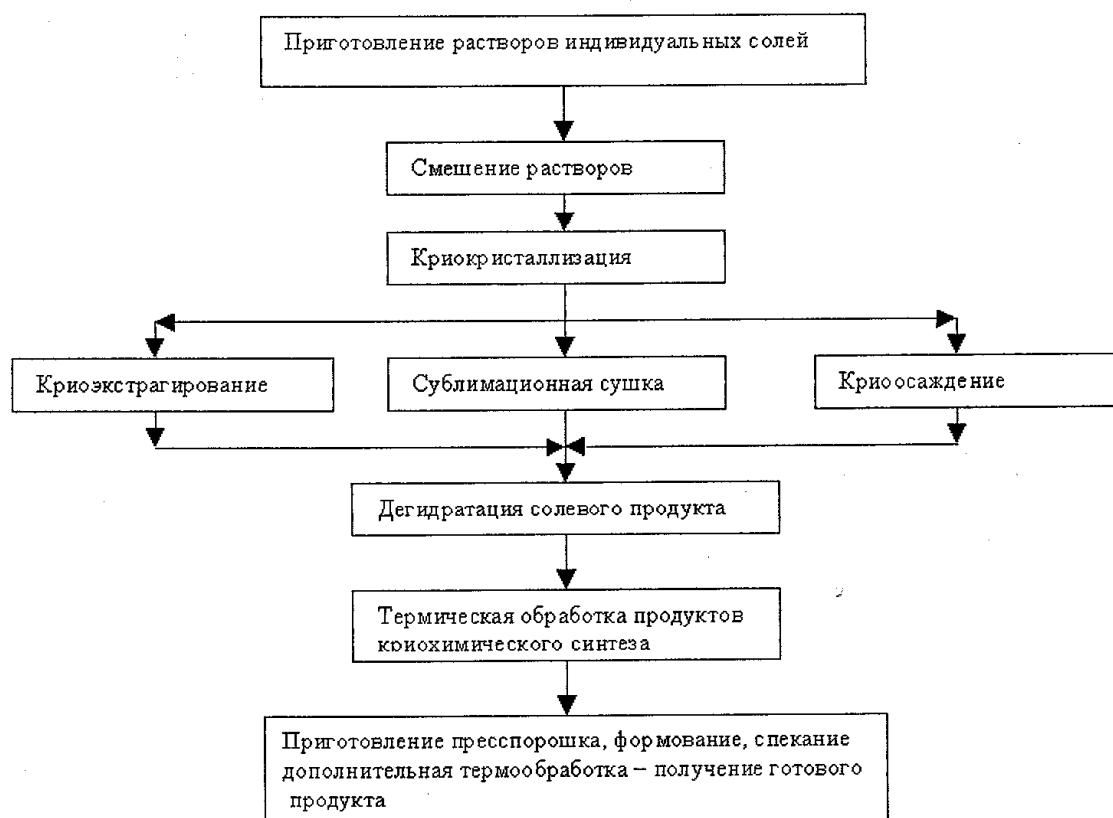


Рис. 3.2.18. Схема криохимического технологического процесса.

матрицы. Так, для реакций окисления углеводородов, увеличение каталитической активности катализатора (NiO) было достигнуто путем криохимического нанесения никеля на пористый и высокодисперсный силикагель. При синтезе использовали взвесь частиц силикагеля в растворе сульфата никеля.

Приготовленный водно-солевой раствор подвергается криокристаллизации – быстрому замораживанию при высоких скоростях охлаждения. Существует несколько технологических вариантов его проведения. Наиболее широко используют прием диспергирования раствора, получая моно или полидисперсные микрокапли, которые направляют в жидкий, не смешивающийся с водой и не взаимодействующий с солевым раствором, хладагент. Это делают с помощью форсунок или фильтр. Быстрое замораживание раствора приводит к получению микрогранул, имеющих, как правило, сферическую форму с достаточно равномерным распределением солевых компонентов.

Процесс криокристаллизации можно также осуществлять, замораживая исходный раствор в виде блока. Для этого к раствору, находящемуся в металлическом поддоне, приливают жидкий азот, обеспечивающий быстрое замораживание всего объема жидкой

фазы. При замораживании блоком необходимым условием является малая толщина слоя замораживаемого раствора (5...10 мм), по сравнению с площадью его поверхности ($0,25\text{--}0,5 \text{ м}^2$). Это обстоятельство облегчает также проведение последующего процесса — сублимационной сушки.

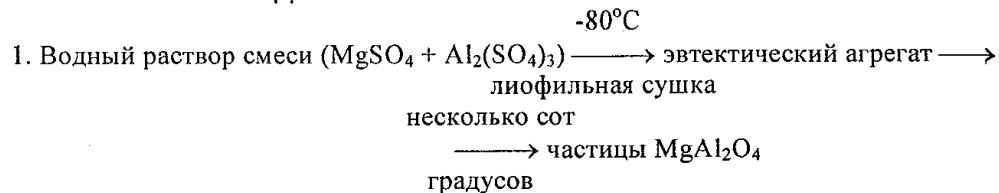
К другим способам осуществления процесса криокристаллизации следует отнести замораживание раствора в вакууме, например, при введении его в сублиматор. При этом замораживаемый раствор может подаваться в вакуумную камеру в виде микрокапель, либо загружаться в нее на металлическом поддоне до начала вакуумирования. Перспективен также способ криокристаллизации, осуществляемый путем намораживания тонкого слоя раствора на металлической поверхности, предварительно охлажденной до температуры жидкого азота. При этом можно достичь максимально высоких скоростей замораживания ($10^4\text{--}10^6 \text{ К/с}$).

Удаление растворителя (чаще всего льда) из криогранул проводят обычно сублимацией при достаточно низких температурах и давлениях, что позволяет предотвратить процесс плавления, по крайней мере в макроскопическом масштабе.

Вместо сублимационного обезвоживания криогранул можно использовать прием криоэкстрагирования, заключающийся в обработке криогранул водоотнимающими жидкостями при достаточно низкой температуре. При этом происходит растворение льда и удаление его из твердой фазы с сохранением солевых компонентов криогранул. Наконец, при использовании криосаждения криогранулят обрабатывают раствором кислот, гидроксидов или солей, содержащих анионы, способные образовывать с катионами солей криогранул трудно растворимые или полностью нерастворимые продукты. При этом происходит не только удаление льда, но и процесс химического взаимодействия солевой части криогранул с раствором.

Затем процессы дегидратации и термического разложения приводят к получению высокодисперсных свободнотекучих и легко обрабатываемых оксидных порошков. Размер порошкообразных частиц твердофазного продукта может контролируемо изменяться от 0,01 до 0,5 мкм, благодаря выбору соответствующих условий синтеза.

Рассмотрим несколько примеров получения порошков криохимическим методом:



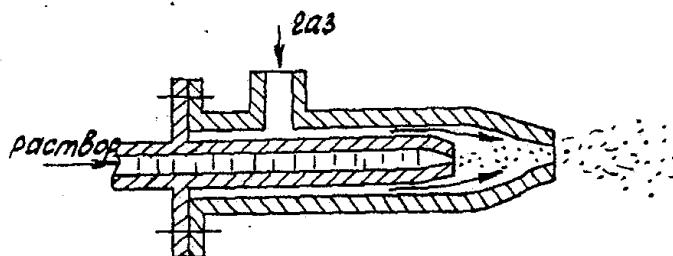


Рис. 3.2.19. Схема пневматической форсунки для получения полидисперсных гранул.

2. Жидкая смесь (нитраты Pb, La, Zr + Ti(OC₃H₇)₄ → лиофильная сушка → частицы PLZT
550°C

Для диспергирования и получения криогранул чаще используют форсунки, работающие на принципе пневматического дробления струи жидкости. Кроме того, возможно применение струйных, центробежных и ультразвуковых форсунок.

Пневматическая форсунка обеспечивает хорошую дисперсность до 10-15 мкм и сравнительно небольшие расходы распыляемой жидкости (40-50 кг/ч).

Сублимационная сушка. Криосушка осуществляется в режимах представленных на рис. 3.2.20 линией о-в. Температура на поверхности льда определяется интенсивностью сублимационной сушки.

Сублимация льда требует значительных затрат тепла ($\Delta H_c = 51,83 \text{ кДж/моль}$). Для поддержания процесса необходим подвод тепла извне кондуктивным, конвективным или радиационным способом.

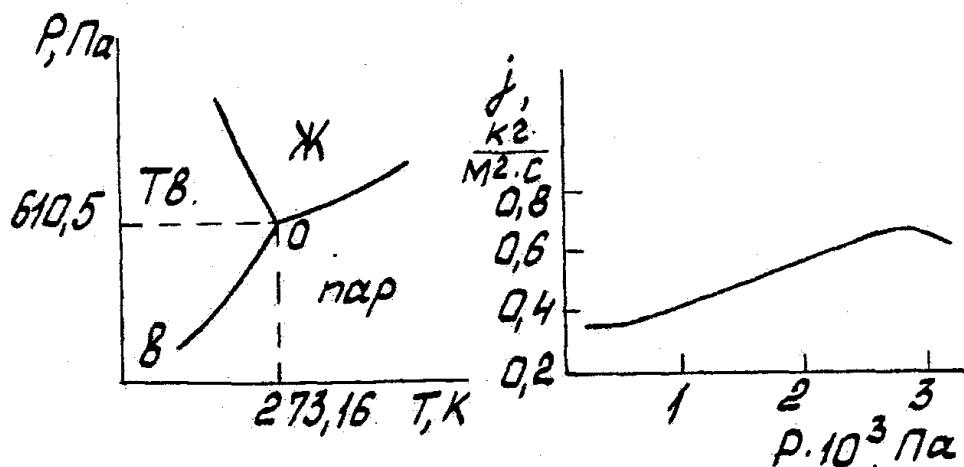


Рис. 3.2.20. Диаграмма состояния воды.

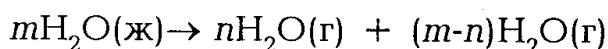
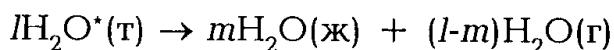
Рис. 3.2.21. Изменение интенсивности испарения с повышением P .

В результате воздействия потока тепла и потока сублимированных паров возникают существенные градиенты температур и давлений. Основные закономерности сублимационной сушки:

1. При фиксированном давлении в сублимационной камере ($P_c = \text{const}$) существует предельное значение теплового потока в криогрануле, обеспечивающее T_m (температура плавления раствора), ниже которой соответствия между давлением и температурой фазового перехода не соблюдается. Температура льда становится ниже равновесной.
2. На кривой зависимости интенсивности сублимации j от общего давления в камере P_c наблюдается максимум $P_c \approx 133\text{-}266$ Па, который связан со сменой лимитирующей стадии процесса. Рост j по мере снижения общего давления в камере от атмосферного до 266 Па вызван увеличением коэффициента диффузии паров воды из зоны сублимации к конденсатору. Ниже 133 Па происходит снижение температуры T_m квазиравновесного объема льда, что приводит к уменьшению скорости переноса на границе раздела твердое-пар.
3. Эффективность действия конденсатора зависит главным образом от разности температур материала T_m и поверхности конденсатора T_k , что определяет движущую силу процесса $P_s - P_k$ (разность равновесного давления паров воды на поверхности гранулы и конденсатора). Интенсивность j максимальна при $\Delta T = T_v - T_r \sim 30\text{-}40$ К.

Существуют две модели сублимации:

1. Прямой переход отдельных молекул воды в пар из дефектных мест (границ зерен, дислокаций). При таком механизме изменение интенсивности энергоподвода должно приводить к изменению температуры поверхности T_s .
2. Энергоподвод возбуждает тепловые флуктуации во льду, что приводит к образованию на поверхности микрожидкофазных участков, из которых потом часть влаги испаряется, а часть замораживается:



Экспериментально установлено, что при криокристаллизации образуется сотовая структура. Движение теплового фронта приводит к значительным конвективным потокам по порам, которые становятся сообщающимися.

Если существуют участки жидкой воды, то они могут обогащаться солью при $T > T_{\text{зам}}$ и покрывать зерна льда, что снижает эффективность сублимации.

Из данных моделей следуют следующие выводы:

1. Необходимо оптимизировать теплоподвод (однако следует учесть, что выше критической плотности теплового потока вероятность образования жидкой фазы возрастает).
2. Необходимо оптимизировать размеры криогранул. По мере их уменьшения процесс сначала контролируется внутренней диффузией, а для очень мелких гранул — внешней диффузией.
3. Структура криогранул после кристаллизации должна быть максимально проницаема для водяных паров. Для этого необходимо регулировать уровень температуры замороженных гранул в интервале $170\text{K} \leq T \leq 240\text{K}$.

Кинетика сублимации показана на рис. 3.2.22.

Завершающая стадия сублимации является топохимическим процессом дегидратации кристаллогидратов по схеме:

Переход от фазы I к III сопровождается значительным уменьшением объема.

Альтернативой сублимации является криоэкстрагирование: извлечение льда из гранул путем растворения в органических растворителях при температурах не превышающих температуры плавления криогранул (обычно это этанол, метанол, пропанол, ацетон).

Процесс криосаждения проводят при $230\text{-}250\text{ K}$ смешением криогранулята с осадителем (аммиак, щелочь, сода, муравьиная или уксусная кислота).

Продукты сублимационного обезвоживания являются тонкодисперсной ($\sim 0,1\text{ мкм}$) рентгеноаморфной массой, которая при хранении кристаллизуется до крупных кристаллов размером более 1 мкм . Продукты криоэкстрагирования и криосаждения равновесны (более закристаллизованы, содержат больше воды) и потому лучше хранятся (медленнее стареют).

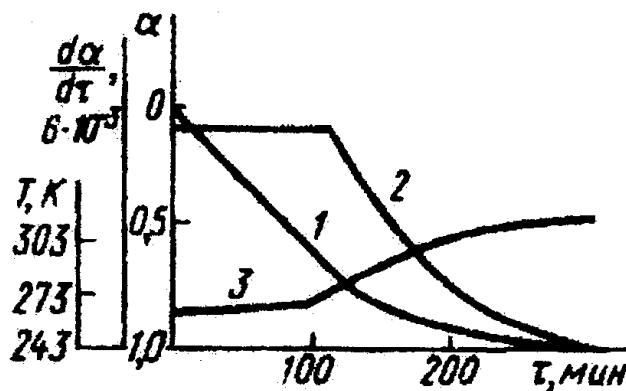


Рис. 3.2.22. Зависимость степени обезвоживания α (кривая 1), скорости сушки $d\alpha/dT$ (кривая 2) и температуры материала T (кривая 3) от времени для процесса: $\text{Me}_n\text{A}_m \cdot x\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ рентгеноаморфная фаза $\rightarrow \text{Me}_n\text{A}_m \cdot y\text{H}_2\text{O}$

3.3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОРОШКОВ ИЗ РАСПЛАВОВ

Во всех нижеприведенных вариантах такой технологии (рис.3.3.1) используются значительные объемы заранее приготовленного в ковше (или тигле) расплава. Способы приготовления таких расплавов лежат вне предмета курса и изложены либо в курсах электротермии, либо металлургии соответствующего металла. В основе технологии лежит разрушение сплошной струи жидкости на фрагменты, которые в процессе охлаждения становятся частицами порошка.

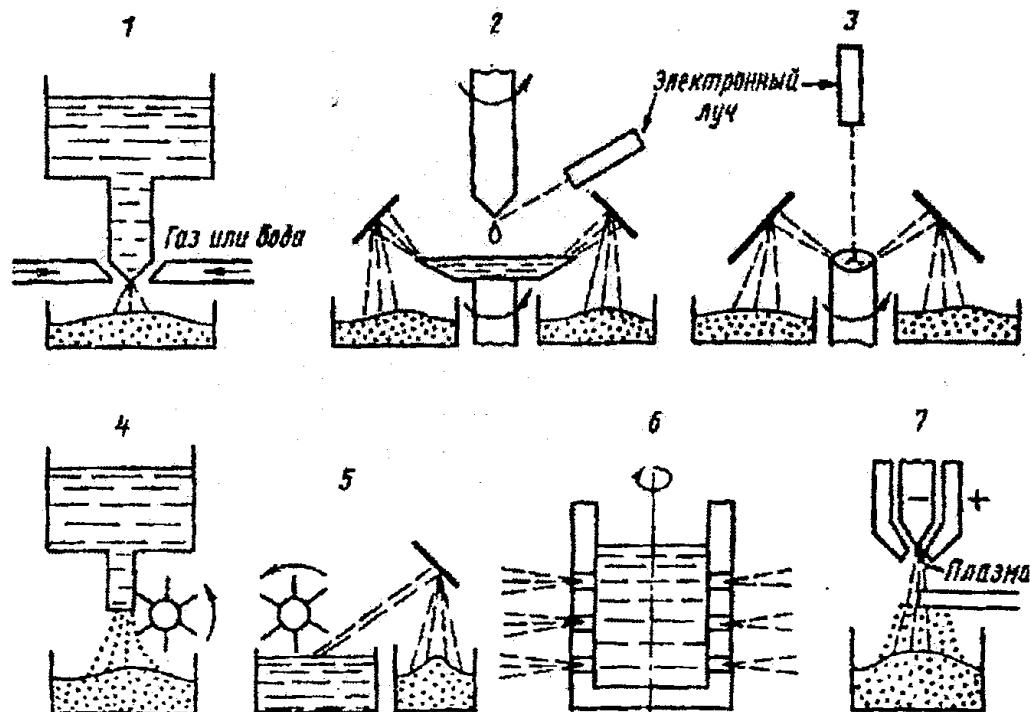


Рис. 3.3.1. Принципиальная схема устройства для распыления расплава. 1 – струей энергоносителя; 2 – из вращающегося тигля; 3 – с поверхности оплавляемого электрода; 4 – лопастями высокоскоростной турбинки; 5 – экстрагированием из ванны с жидким металлом; 6 – из перфорированного стакана; 7 – с помощью плазмы.

3.3.1. Технология диспергирования расплавов струей энергоносителя

Распылительная установка включает в себя плавильное оборудование, камеру распыления, систему газового питания и рециркуляции, гидро- и пневмоприводы, систему водоохлаждения, контрольно-измерительную аппаратуру, аппаратуру управления.



Рис. 3.3.2. Технологическая схема получения порошка из расплава.

Обычно установка работает в полуавтоматическом режиме. Схема операций, осуществляемых при получении порошков из расплавов, представлена на рис.3.3.2.

Типовой установкой такого способа является машина распылительная газоструйная МРС(г)-3800 (см.рис. 3.3.3).

Установка МРС(г)-3800 предназначена для получения металлических порошков, но может быть приспособлена и для распыления оксидных расплавов.

Основной агрегат - камера распыления, в которой осуществляется процесс заливки расплава, формирования струи и ее распыления высокоскоростными газовыми потоками; кристаллизация распыленных частиц, их охлаждение и сбор порошкового продукта. Камера состоит из четырех двустенных водоохлаждаемых обечаек, верхней крышки и смонтированных в нижней части камеры узла вторичного охлаждения и шлюзовой камеры. Цилиндрическая

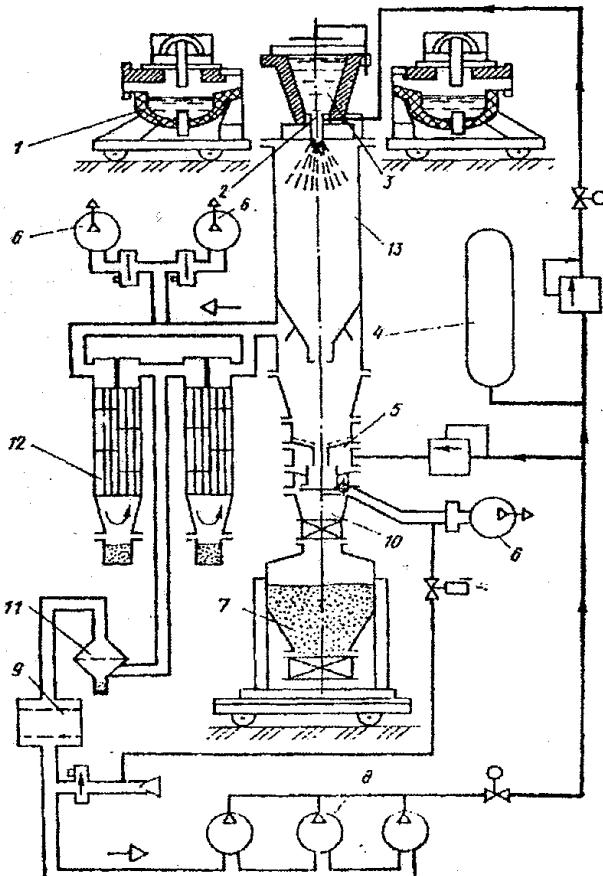


Рис. 3.3.3. Структурная схема машины распыление МРС(г)-3800. 1 – плавильная печь; 2 – форсунка; 3 – приемник расплава; 4 – буферный баллон; 5 – устройство охлаждения порошка; 6 – вакуумный насос; 7 – порошкосборник; 8 – компрессоры; 9 – фильтр тонкой очистки газа; 10 – шлюзовая камера; 11 – фильтр грубой очистки; 12 – теплообменники; 13 – камера распыления.

часть камеры диаметром 2100 мм. Внутренние стенки выполнены из нержавеющей стали $\delta = 10$ мм, наружная часть — из малоуглеродистой стали $\delta = 6$ мм. Верхняя крышка водоохлаждаемая.

Приемник расплава рассчитан на одновременный слив расплава массой до 700 кг. Перед приемом расплава он разогревается газовой горелкой до 1300 °C. Частицы порошка на выходе имеют температуру <100 °C.

Устройство охлаждения может вибрировать и охлаждающий газ подается пульсирующим потоком — это делается для гарантированного прохода порошка и крупных агрегатов.

Порошкосборник рассчитан на прием массы до 1250 кг. Для очистки газа использован фильтр грубой очистки с фильтрующей площадью 15,6 м² (пропускная способность 2500 м³/ч, степень очистки 99% частиц более 5 мкм). Фильтр тонкой очистки состоит из стандартных элементов А-17 с фильтрующим материалом ФПП-15-4.5. Степень очистки 99,99% для частиц размером более 0,1 мкм.

Технические характеристики установки:

Производительность (по стали), кг/мин	≤ 30
Внутренний диаметр камеры распыления, мм	2500
Расстояние свободного полета частиц порошка, мм	4500
Температура в порошкосборнике, °C	<100
Установленная мощность, кВт	455
Габариты: в плане	10000x12000
высота над уровнем пола	9200
общая высота	11700
Масса машины, т	100

Для оценки технологических характеристик необходимо знать: физико-химические свойства расплава (в т.ч. его взаимодействие с огнеприпасом и газовым энергоносителем), температуру плавления, температурную зависимость вязкости поверхностного напряжения и плотности; требуемую форму частиц порошка, их дисперсность, производительность.

Исходя из заданной производительности определяют общее сечение прохода для расплава из его приемника (цилиндрического):

$$S_0 = \frac{2SH}{\tau\mu\sqrt{2gH}} \quad (3.3.1)$$

где H — высота столба расплава, м; S — площадь поверхности расплава в тигле, м²; τ — продолжительность опорожнения тигля, с; μ — коэффициент расхода; g — ускорение свободного падения, м/с².

Коэффициент расхода для цилиндрического тигля $\mu \approx 0.8$. Первичные капли расплава $d_0 \approx 1.2R_0$ (где R_0 — радиус отверстия). Отсюда критическая скорость газовой струи (м/с):

$$V_{kp} = 1.25 \sqrt{\frac{16\sigma}{d_0 \rho_r}} \quad (3.3.2)$$

где σ — поверхностное натяжение расплава, Н/м; ρ_r — плотность распыляющего газа, кг/м³.

Давление струи энергоносителя в критическом сечении газового сопла:

$$P = P_0 \left[1 + 0.5(k - 1)M^2 \right]^{\frac{k-1}{k}} \quad (3.3.3)$$

где P_0 — давление подаваемого газа, Па; k — показатель адиабаты ($k = C_p/C_v$, для двухатомных газов $k=1.4$); M — число Маха ($M = V_{газа}/V_{звук}$).

Средняя дисперсность порошка:

$$d_{kp} = \frac{585}{V_{kp}} \left(\frac{\sigma}{\rho_m} \right)^{0.5} + 600 \left(\frac{h}{\sqrt{\rho_m \sigma}} \right)^{0.45} \frac{G_r \cdot 10^3}{G_m} \quad (3.3.4)$$

где ρ_m — плотность расплава, кг/м³; h — текущая высота расплава, м; $G_r = V_{kp} F_b \rho_r$ — расход газа, кг/с; F_b — площадь выходного сечения сопла, м².

$$\frac{F_b}{F_{kp}} = \frac{(1 + 0.2M^2)^3}{1.73M} \quad (3.3.5)$$

где $F_{kp} = \frac{G_r \sqrt{T_r}}{0.04P_r}$ — критическое сечение; T_r , P_r — температура и давление газа перед соплом.

Регулирование формы частиц порошка производят изменением соотношения между продолжительностью сфероидизации частицы t_{cfp} и продолжительностью затвердевания τ_s :

$$\begin{aligned} \tau_{cfp} &= \frac{3\pi\eta}{\sigma} (d_{cp} - d_s); \\ \tau_s &= d_{cp}^2 \frac{C_m \rho_m}{\sigma\alpha} \ln \frac{t_m - t_{cp}}{t_k - t_{cp}} \end{aligned} \quad (3.3.6)$$

где d_{cp} — диаметр шара, имеющий объем пряди (продукт вторичного диспергиро-

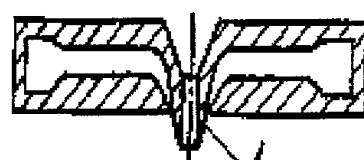


Рис. 3.3.4. Схема узла распыления расплава.

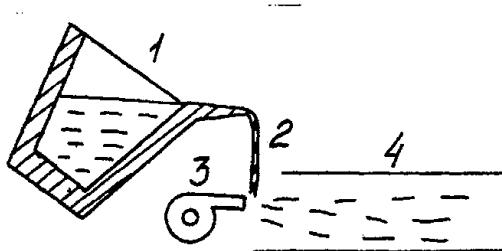


Рис. 3.3.5. Схема установки для горизонтального распыления расплава. 1 – плавильная печь; 2 – струя расплава; 3 – компрессор с соплами; 4 – камера для сбора порошка.

вания); η – динамическая вязкость расплава. Па·с; C_m – теплоемкость расплава, Дж/К; α – коэффициент теплопередачи, Вт/м·К, $\alpha = 0.62(\lambda_r/d_{cf})Re^{0.5}$; λ_r – теплопроводность газа, Вт/м·К; $e = (V_{kp}/v_r)d_{cf}$; v_r – кинематическая вязкость газа, м²/с.

При $\tau_{cf} > \tau_z$ – частицы порошка будут иметь неправильную форму, при $\tau_{cf} < \tau_z$ – сферическую.

Горизонтальное распыление. Подобная технология используется для получения керамических шариков диаметром от 0.1 до 3 мм из расплавленной массы на основе Al_2O_3 .

Для заданного гранулометрического состава частиц d_k критическая скорость газового потока:

$$w_{kp} = \sqrt{\frac{8\sigma_p}{C_f d_k \rho_r}} \quad (3.3.7)$$

где σ_p – поверхностное сопротивление расплава; C_f – коэффициент аэродинамического сопротивления; ρ_r – плотность газоэнергоносителя.

Время, необходимое для разрушения струи расплава и образования сферических частиц:

$$\tau_d = 1.65 \frac{d_k}{w_{kp}} \sqrt{\frac{\rho_m}{\rho_r}}. \quad (3.3.8)$$

За это время капля должна пройти путь со скоростью не ниже w_{kp} .

$$L = w_{kp} \tau_0 - \frac{1}{A} \ln(Aw_{kp} \tau_0 + 1) \quad (3.3.9)$$

$$\text{где } A = \frac{3}{4} C_f \frac{\rho_r}{\rho_m} \frac{g}{d_k}.$$

В зависимости от длины этого пути мы рассчитываем ширину щели газового сопла:

$$\delta = 2 \frac{aL}{0.67} \quad (3.3.10)$$

где a — коэффициент турбулентности струи.

Весовой расход газа:

$$G = W_{kp} F_r \rho_r \quad (3.3.11)$$

где F_r — площадь сопла.

Критическое сечение сопла:

$$F_{kp} = \frac{G \sqrt{T_0}}{0.04 P_0} \quad (3.3.12)$$

где P_0 — давление газа перед соплом; T_0 — температура газа перед соплом.

Расстояние от сопла до струи расплава:

$$B = \frac{D - d_0}{2 \tan \alpha} \quad (3.3.13)$$

где D_r — эквивалентный диаметр газового потока; d_0 — эквивалентный диаметр сопла; α — угол раскрытия струи газа.

Скорость полета частицы на выходе из газового факела:

$$w_x = \frac{3C_f w_{kp}^2 \tau_g \rho_r}{2d_k k \rho_m} \quad (3.3.14)$$

Дальность полета сферической частицы:

$$S = \frac{w_x^2 \sin 2\beta}{g} \left(1 - \frac{1}{A} \right) \quad (3.3.15)$$

и высота подъема частицы по отношению к оси сопла:

$$h = \frac{w_x^2 \sin^2 \beta}{2g} \left(1 - \frac{1}{A} \right) \quad (3.3.16)$$

где β — угол вылета частицы из газового факела по отношению к оси сопла; A — эмпирический коэффициент соотношения силы тяжести и сопротивления среды (см. ранее).

Величины S и h позволяют проектировать камеру сбора порошка.

Площадь сопла влияет на дисперсность (любое отклонение

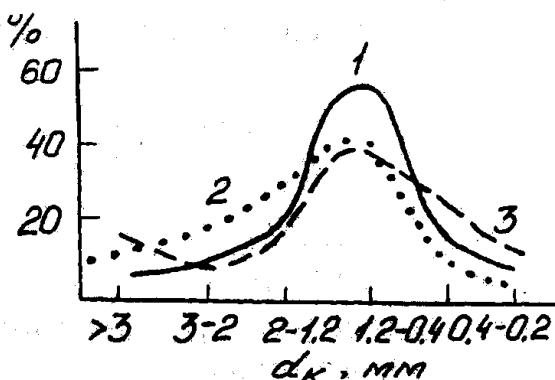


Рис. 3.3.6. Зависимость фракционного состава гранул от площади сечения сопла: 1 — F_{kp} ; 2 — $0.7F_{kp}$; 3 — $1.5F_{kp}$.

Таблица 3.3.1
Характеристики частиц сферокорунда

T расплава, °C	% фракции – 1,2±0,4 мм	% разрушенных зерен при 56 МПа	Коэффициент формы
2280	44	6.7	0.8
2340	52	4.5	0.9

ние от F_{kp} увеличивает долю крупных шариков). Особенно заметно влияние перегрева расплава относительно температуры кристаллизации.

Степень перегрева определяется также добавками, которые, понижая прочность на сжатие, способствуют созданию прочной мелкокристаллической структуры.

Технология порошков с использованием водяных струй. При использовании воды в качестве энергоносителя для разбивания на частички струи расплава применяют два технологических приема: грануляцию и распыление.

Грануляция. Принцип этого метода — сливание жидкого расплава в воду с предварительным измельчением струи на сетке, диске или конвейерной ленте. Этот метод используют для расплавов оксидов с температурой плавления до 2100 °C. При этом получаются грубые порошки не сферической формы. Расход воды 4 л на 1 кг расплава.

Распыление водяными струями. Способ распыления струями воды эффективен (если нет химического взаимодействия), т.к.

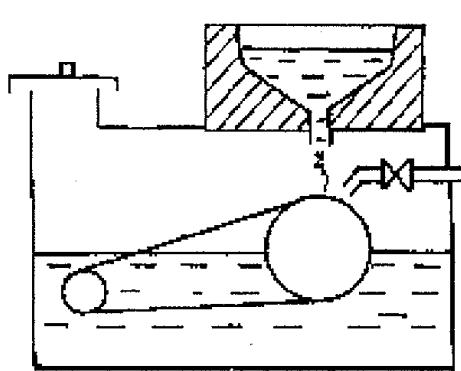


Рис. 3.3.7. Установка для грануляции расплава.

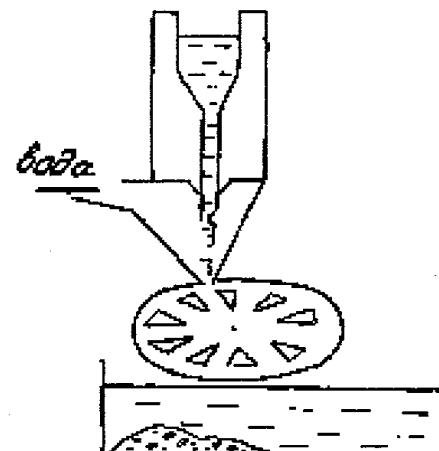


Рис. 3.3.8. Установка для центробежного распыления.

струя имеет высокий импульс движения и высокую теплоемкость, по сравнению с газом. На размер образующихся при распылении капель влияют поверхностное натяжение расплава и скорость диспергирующего потока воды. Минимальная (критическая) скорость воды для получения частиц диаметром d :

$$W_{kp} = \frac{7.7 \sigma_{ж}^{0.75}}{d^{0.25}} \quad (3.3.17)$$

(например, для $d = 100$ мкм, $W_{kp} = 112$ м/с, что соответствует давлению 6.4 МПа)

Однако вода практически мгновенно после соприкосновения с расплавом переходит в пар, что резко снижает теплопередачу. Струя воды формируется в форсунке (рис. 3.3.10).

После истечения из выходной части струя воды расширяется до диаметра:

$$d_1 = d_0 + 21 \operatorname{tg} \alpha$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{A_0}{\left[2 \left(\frac{l}{d_0} \right)^{l-k} \right]} \quad (3.3.19)$$

где $A_0 \approx 0.03d_0$; $k = 0.65$ (для воды).

В диапазоне $P = 10-50$ МПа и $d_0 = 1.0-3.5$ мм струи изменяется в пределах 75-225 мм.

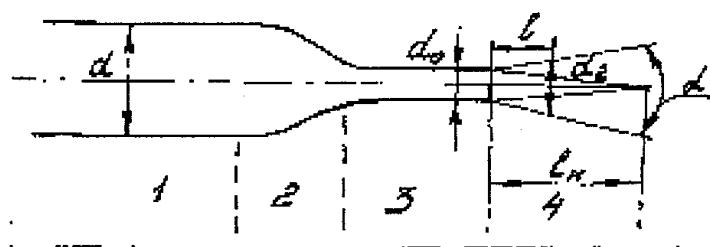


Рис. 3.3.10. Схема сопловой насадки форсунки: 1 – подводящий канал; 2 – переходной участок; 3 – выходная часть насадки; 4 – начальный участок струи.

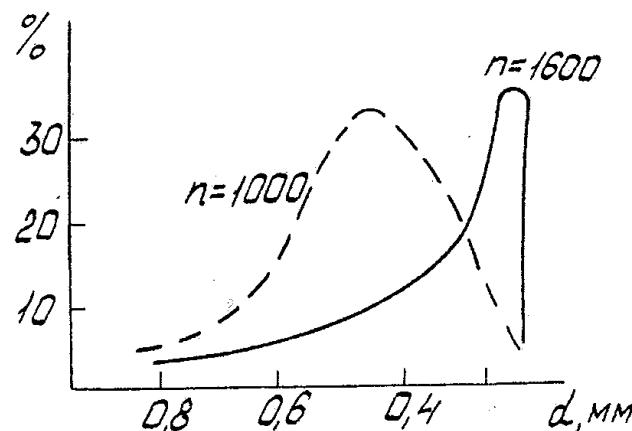


Рис. 3.3.9. Влияние числа оборотов диска на дисперсность частиц.

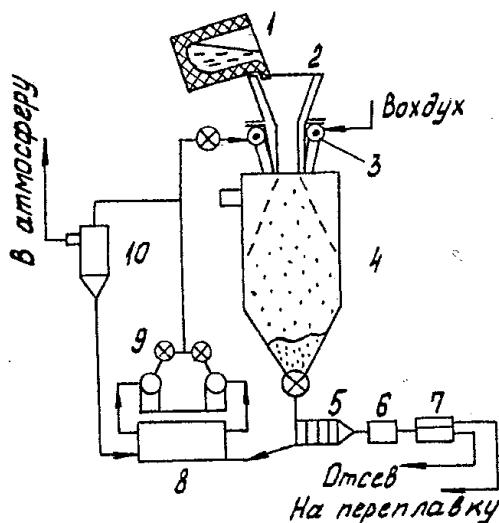


Рис. 3.3.11. Схема установки распыления водой: 1 — печь для плавки; 2 — приемник расплава на 160 кг с подогревом газом; 3 — форсунки; 4 — камера (\varnothing м, высота 5,2 м, выпускное отверстие \varnothing 100 мм); 5 — гидроциклон; 6 - центрифуга; 7 — сушилка; 8 — бак отстойник; 9 — насос высокого давления (10 МПа); 10 — циклон для сепарации водяного тумана. Производительность установки — 6 т/ч.

в критическом сечении.

Длина начального участка струи, на котором скорость $W_1 W_{kp}$:

$$L_0 = d_0(100 - 2.5 \cdot 10^{-5} Re) \quad (3.3.23)$$

Максимально допустимое расстояние от центра выходного сечения до зоны дробления $L \leq 0,8 L_0$.

3.3.2. Технология порошков центробежным распылением (экстракцией)

В этом случае расплав разрушается на дисперсные частицы (капли, нити) под действием центробежных сил. Для этого расплав заливают либо во вращающийся тигель, либо во вращающийся стакан; либо расплав извлекают из ванны краем быстро вращающегося диска.

Узел вращения (тигель, стакан, диски) является наиболее ответственной деталью, т.к. должен вращаться с высокой частотой (до 50000 об/мин) в условиях высоких тепловых нагрузок.

Давление при ударе о преграду струи воды:

$$P_{max} = g_{ж}.S_{ж}W_{ж}^2 \quad (3.3.20)$$

В распылительных устройствах струи сходятся под углом 60-70° и направлены под углом 15-35° к струе расплава, расход воды составляет до десятков литров на кг расплава.

Давление воды в камере форсунки (Па):

$$P = \frac{W_{kp}^2}{2\phi_1 g} \quad (3.3.21)$$

где ϕ_1 — коэффициент скорости истечения (определяется геометрией насадки).

Расход воды, м³/с:

$$Q = \phi_2 F_{kp} \sqrt{2gP} \quad (3.3.22)$$

где ϕ_2 — коэффициент расхода, являющийся функцией геометрии сопла; F_{kp} — площадь сопла

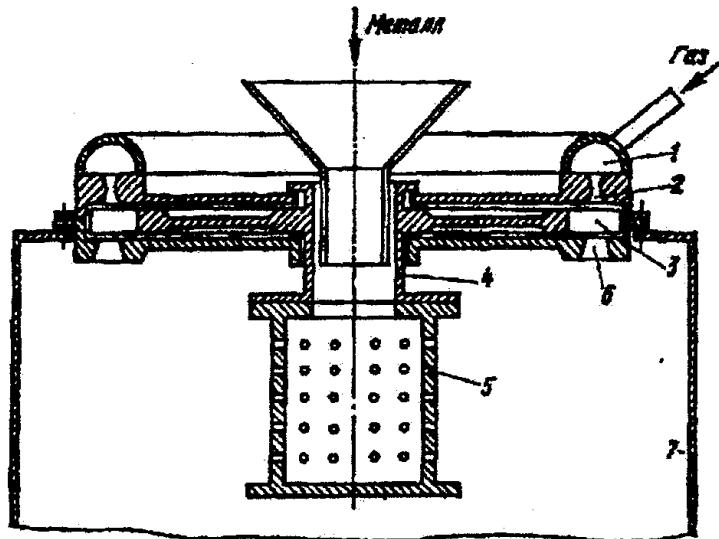


Рис. 3.3.12. Узел центробежного распыления расплава. 1 — газораспределительный узел; 2 — входное сопло; 3 — газовая турбина; 4 — ось турбины и стакана; 5 — перфорированный стакан; 6 — выходное сопло; 7 — камера охлаждения.

В установках тигельного типа получают порошки металлов, сплавов и соединений с температурой плавления до 1600 °С. Недостаток установок — высокие требования к материалу и конструкции тигля (он должен быть инертен к расплаву и выдерживать высокие нагрузки при вращении).

Для получения низкодисперсных порошков используются установки с перфорированным стаканом. Газ под давлением ~1 МПа при температуре 293К поступает на лопатки турбины и вращает стакан. Расплав диспергируется центробежными силами при истечении из отверстий. Газ охлаждается при расширении до 173К и попадает в зону полета частиц. Скорость охлаждения частиц расплава $10^5\text{-}10^6$ К/с, частота вращения стакана до 20 тыс.об/мин.

Наиболее распространены экстракционные центробежные установки, основными узлами которых являются ванна расплава и водоохлаждаемый диск — экстрактор. Продукт получают в виде порошка, ленты или проволоки. Толщина определяется температурой расплава, условиями охлаждения расплава на диске, геометрией экстрагирующей кромки, глубиной погружения в расплав.

Технологический расчет центробежного распылителя предусматривает определение диаметра и частоты вращения диска, а также размеров камеры охлаждения для заданной дисперсности частиц порошка при известных физико-химических свойствах расплава. Известны следующие полуэмпирические формулы:

- соотношение размера частицы и радиуса устройства для экстракции:

$$d_{cp} = \frac{1}{2\pi n} \sqrt{\frac{6\sigma}{\rho R}} \quad (3.3.24)$$

где d_{cp} — средний диаметр частицы; n — частота вращения; σ — поверхностное натяжение; ρ — плотность расплава; R — радиус отрыва капли.

соотношение радиуса экстрактора и производительности:

$$d_{cp} = \frac{C}{(2\pi n R)^{0.5}} (Qv)^{0.25} \left(\frac{\sigma}{\rho g} \right)^{0.125} \quad (3.3.25)$$

где Q_p — расход расплава, $\text{м}^3/\text{с}$; v — коэффициент кинематической вязкости, $\text{м}^2/\text{с}$; g — ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: 4.1 и 4.2. М:Химия, 1992 г., 416 с. и 384 с.
2. Лайнер А.И., Ерёмин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозёма. М.: Металлургия, 1978 г., 344 с.
3. Порошковая металлургия и напылённые покрытия. Под ред. Б.С.Митина и др. М.: Металлургия, 1987 г., 792 с.
4. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991 г., 205 с.
5. Кипарисов С.С., Падилко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988 г., 448 с.

Глава 4.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

В условиях одновременного воздействия сверхвысокого давления (более 4 ГПа) и температуры выше 1000 °С, с помощью определенных технологических приемов, могут быть получены порошки кубического алмаза и сфалеритного нитрида бора (BN_{сф}). Основными исходными компонентами для их получения являются графит и гексагональный графитоподобный нитрид бора (BN_г).

Кристаллохимические характеристики этих веществ, а также их идентификаторы на рентгенограммах показаны в таблицах 4.1-4.4 [1].

4.1. Теория образования порошков синтетического алмаза и сфалеритного нитрида бора

4.1.1. Термодинамика полиморфных состояний углерода и нитрида бора

Превращения графита в алмаз и графитоподобного нитрида бора в сфалеритный нитрид бора относятся к фазовым переходам первого рода (исходная структура скачком переходит в бо-

Таблица 4.1

Кристаллохимические характеристики различных модификаций углерода и нитрида бора

Модификация	Пространственная группа	z	n	a, Å	c, Å	I, Å	V, Å ³	ρ, г/см ³
Графит-1	p6 ₃ /mmc	3	4	2,4611	6,7076	1,4210	35,2	2,265
Графит-II	R3m	3	6	2,46	10,05	1,42	52,7	2,26
Алмаз-1	Fd3m	4	8	3,5670	—	1,5445	45,4	3,515
Алмаз-II	p6 ₃ /mmc	4	4	2,52	4,12	1,545	22,7	3,51
BNг-1	p6 ₃ /mmc	3	4	2,5040	6,6612	1,4457	36,2	2,29
BNг-II	R3m	3	6	2,504	10,01	1,45	54,3	2,29
BN _{сф}	F43m	4	8	3,615	—	1,567	47,2	3,51
BN _в	p6 ₃ mc	4	4	2,55	4,23	1,58	23,9	3,50
α-карбон		2	18	5,08	7,80	—	175,0	1,95
β-карбон		2	6	4,76	2,58	—	58,3	2,25

Примечание. Графит-1 и графит-II, BNг-1 и BN_г-II соответственно, гексагональный и ромбоэдрический политипы, алмаз-1 и алмаз-II — кубический и гексагональный политипы. z — координационное число; I — кратчайшее межатомное расстояние; n — число атомов в элементарной ячейке; a, c, V — ее параметры и объем; ρ — расчетная плотность.

Таблица 4.2
Интенсивность линий на рентгенограммах графитов

d, Å°	Θ_{Cu}	Гексагональный графит			Ромбоэдрический графит			
		hkl	Q	I _{отн}	hkl	HKL	Q	I _{отн}
3,355	13°1'	002	1030	100	003	111	1030	100
2,130	21°13'	100	36	3,5	-	-	-	-
2,084	21°40'	-	-	-	101	110	120	11,5
2,031	22°16'	101	175	17	-	-	-	-
1,962	23°10'	-	-	-	012	110	103	10
1,805	25°16'	102	35	3,5	-	-	-	-
1,678	27°15'	004	63	6	006	222	63	6
1,627	28°10'	-	-	-	104	211	46	4,5
1,545	29°53'	103	46	4,5	-	-	-	-
1,464	31°50'	-	-	-	015	221	26	2,5
1,321	35°47'	104	9	0,9	-	-	-	-
1,230	38°45'	110	60	6	110	101	60	5
1,193	40°15'	-	-	-	107	322	11	1,5
1,155	41°50'	112	90	8,5	113	210	90	8,5
1,138	42°36'	105	14	1,5	-	-	-	-
1,118	43°30'	006	12	1	009	333	12	1
1,084	45°20'	-	-	-	018	332	8	0,8
1,065	46°18'	200	2	0,2	-	-	-	-
1,059	46°40'	-	-	-	021	111	9	0,9
1,052	47°03'	201	15	1,5	-	-	-	-
1,042	47°40'	-	-	-	202	200	9	0,9
1,015	49°23'	202	5	0,5	-	-	-	-
0,994	50°50'	114	63	6	116	321	63	6
0,993	50°48'	106	3	0,3	-	-	-	-
0,981	51°50'	-	-	-	024	220	8	0,8
0,962	53°08'	303	13	1,5	-	-	-	-

Таблица 4.2, продолжение

0,942	55°05'	-	-	-	205	311	8	0,8
0,935	55°30'	-	-	-	027	331	8	0,8
0,911	57°40'	-	-	-	10.10	433	7	0,7
0,900	58°52'	204	5	0,5	-	-	-	-
0,877	61°24'	107	12	1	-	-	-	-
0,842	66°10'	-	-	-	01.11	433	8	0,8
0,839	66°30'	008	10	1	00.12	444	10	1
0,835	67°13'	205	21	2	-	-	-	-
0,826	68°45'	116	84	8	119	432	84	8
0,813	71°30'	-	-	-	208	422	13	1,5
0,805	73°8'	210	9	0,9	-	-	-	-
0,803	73°50'	-	-	-	211	201	35	3,5
0,799	74°35'	211	52	5	-	-	-	-
0,783	79°25'	108	10	1	-	-	-	-
0,783	79°25'	212	21	2	-	-	-	-
0,773	84°54'	206	23	2	-	-	-	-

Таблица 4.3
Интенсивность линий на рентгенограммах алмазов

d, Å°	Θ_{Cu}	Кубический			Гексагональный		
		hkl	Q	I _{отн}	hkl	Q	I _{отн}
2,184	20°40'				100	310	100
2,059	22°	111	630	100	002	160	50
1,930	23°30'				101	160	50
1,498	31°				102	58	19
1,261	37°40'	220	250	39	110	120	39
1,162	41°30'				103	105	39
1,092	44°50'				200	21	7
1,075	45°40'	311	158	25	112	79	25
1,056	46°50'				201	17	5
0,965	52°55'				202	17	5
0,892	59°40'				400	75	12
0,835	64°10'				203	109	35
0,826	68°40'				210	52	17
0,818	70°10'				331	220	35

Таблица 4.4

Интенсивность линий на рентгенограммах различных модификаций нитрида бора

BN _r					BN _b				
hkl	d, Å°	Θ _{Cu}	Q	I _{отн}	hkl	d, Å°	Θ _{Cu}	Q	I _{отн}
002	3,331	13,38	970	100	100	2,208	20,43	310	100
100	2,169	20,82	165	17	002	2,115	21,37	175	56
101	2,062	21,95	60	6	101	1,956	23,22	231	75
102	1,817	25,10	144	15	102	1,527	30,34	68	22
004	1,665	27,58	55	6	110	1,275	37,19	125	40
103	1,551	29,80	7	1	103	1,188	40,44	125	40
104	1,321	35,70	31	3	200	1,105	44,24	23	7
110	1,252	38,0	67	7	112	1,092	44,90	81	26
112	1,173	41,09	99	10	201	1,069	46,14	19	6
006	1,110	44,0	10	1	004	1,050	47,24	4	1
200	1,085	45,28	12	1	202	0,978	51,83	17	5
201	1,066	46,32	2	1	104	0,948	54,10	1	1
202	1,031	48,32	19	2	203	0,867	62,67	96	30
114	1,001	50,33	58	6	210	0,835	67,18	43	14
106	0,988	51,32	18	2	211	0,819	70,0	46	15
203	0,974	52,25	2	1	114	0,811	71,61	2	1
204	0,909	58,05	15	2	105	0,785	78,67	220	70
008	0,832	67,83	6	1			BN _{сф}		
116	0,831	68,0	53	6	111	2,09	21,7	670	100
210	0,820	69,89	27	3	200	1,81	25,2	41	6
211	0,814	71,22	3	1	220	1,280	37,03	249	37
212	0,796	75,31	76	8	311	1,091	44,96	162	24
205	0,790	76,60	1	1	222	1,045	47,54	2	1
					400	0,906	58,25	66	10
					331	0,831	67,80	178	26
					420	0,810	71,83	3	1

лее плотную). При этом переход сопровождается выделением скрытой теплоты, скачком энталпии, объема и энтропии.

При одновременном изменении давления и температуры, изменение термодинамического потенциала – $(\Delta G)_T^P$ – фазового перехода может быть представлено уравнением:

$$(\Delta G)_T^P = (\Delta H)_{T_0}^0 - T_0 (\Delta S)_{T_0}^0 + \int_{T_0}^T (\Delta C_p)^0 dT - T \int_{T_0}^T \frac{(\Delta C_p)^0}{T} dT + \int_0^P (\Delta V)_T dP \quad (4.1)$$

где, $(\Delta H)_{T_0}^0$, $(\Delta S)_{T_0}^0$ – энталпия и энтропия реакции при $T=T_0$ и нормальном давлении; $(\Delta C_p)^0$ – изменение теплоемкости системы при нормальном давлении; $(\Delta V)_T$ – изменение объема.

Величины $(\Delta H)_{T_0}^0$, $(\Delta S)_{T_0}^0$, $(\Delta G)_T^0$ рассчитываются по экспериментальным данным зависимости теплоемкости C_p от температуры в диапазоне от 0 до T_0 .

Учитывая, что в точке фазового перехода $(\Delta G)_T^0 = 0$, уравнение (5.1) позволяет установить зависимость давления равновесия фаз (P_0) от температуры. Точность расчетов положения линии равновесия в координатах P - T обусловлена тем, насколько учтены влияния: температуры на изменение $(\Delta C_p)^0$ в интервале от T_0 до T ; сжимаемости и термического расширения исходной и конечной фаз на значение $(\Delta V)_T$.

Наиболее полно указанные факторы учтены: для перехода "графит - алмаз" в расчетах [2], где линия равновесия в интервале от 300 до 1200К аппроксимирована уравнением $P_0(\text{ГПа}) = 0,6865 + 14,41 \cdot 10^{-3} \cdot T(\text{К})$; для перехода "BN_r – BN_{cf}" в расчетах [3] – $P_0(\text{ГПа}) = 0,1 + 2,6 \cdot 10^{-3} \cdot T(\text{К})$ в интервале от 300 до 1650К (см.табл.4.5).

Образование кристаллов, составляющих в дальнейшем порошки алмаза и BN_{cf}, происходит из графита и BN_r в контакте с соответствующими инициаторами превращения, что вносит дополнительный аспект в рассмотрение термодинамики этих процессов.

Разность химических потенциалов в этом случае, как показано на примере системы "алмаз - графит - раствор" в работе [4], равна:

$$\Delta\mu_{a-r}(N, P, T) = \mu_{Ca}^{(m)} - \mu_{Cr}^{(m)} = \Delta\mu_{Ca-Cr}^0 + RT \ln \frac{\gamma C_a^{(m)}(N, T)}{\gamma C^{(m)}(N, T)} + P\Delta\bar{V}_{Ca-Cr} \quad (4.2)$$

где $\Delta\mu_{Ca-Cr}^0$ – разность химических потенциалов углерода в алмазе и графите в стандартном состоянии (в твердых фазах однокомпонентной системы); $\mu_{Ca}^{(m)}$, $\mu_{Cr}^{(m)}$ – парциальные коэффициенты активности углерода в растворе, равные $a_{Ca}^{(m)}/a_{Ca}^0$ и $a_{Cr}^{(m)}/a_{Cr}^0$, соответственно (индексы "a" и "r" отвечают равновесиям "раствор - алмаз" и "раствор - графит", а индексы "m" и "0" – двухкомпонентной и однокомпонентной системам); $\Delta\bar{V}_{Ca-Cr}$ – разность парциальных молярных объемов углерода в алмазе и графите ($\Delta V_{Ca-Cr} < 0$).

Таблица 4.5
Значения $(\Delta G)_T^0$, P_0 и T_0 линии равновесия $\text{BN}_r - \text{BN}_{c\phi}$

T_0 , К	$(\Delta G)_T^p$, кДж/моль	P_0 , ГПа	T_0 , К	$(\Delta G)_T^p$, кДж/моль	P_0 , ГПа
0	2.15	0.507	750	8.13	2.03
50	2.16	0.537	1000	9.80	2.62
100	2.25	0.547	1200	12.65	3.24
200	2.72	0.659	1500	15.65	4.11
300	3.07	0.880	1650	17.20	4.50
500	5.57	1.368			

Из выражения (4.2) видно, что в системе "алмаз - графит - раствор" величина $\Delta\mu_{a-r}(N, T, P)$ является не только функцией свойств алмаза и графита в однокомпонентной системе, но и зависит от природы растворителя. При равновесии "графит - алмаз" $\Delta\mu_{a-r}(N, T, P) = 0$, равновесное давление в системе из уравнения (4.2) составит:

$$P_0 = -\frac{\mu_{Ca-Cr}^0 + RT \ln \frac{\gamma C_a^{(m)}(N, T)}{\gamma C^{(m)}(N, T)}}{\bar{V}_{Ca-Cr}} \quad (4.3)$$

Если сравнить с однокомпонентной системой, то $P_0 = \Delta\mu_{Ca-Cr}^0 / \Delta\bar{V}_{Ca-Cr}$.

Отсюда, условие снижения равновесного давления в двухкомпонентной системе "растворитель-углерод": $\ln\gamma_{Ca}^{(m)}(N, T) < \ln\gamma_{Cr}^{(m)}(N, T)$.

Представленный теоретический вывод находит свое экспериментальное подтверждением, как в случае превращения "графит-алмаз", так и в случае превращения " $\text{BN}_r - \text{BN}_{c\phi}$ ". Известно, что замена инициатора превращения " $\text{BN}_r - \text{BN}_{c\phi}$ " с лития на его гидрид, влияет на положение линии равновесия следующим образом: вместо $P_0 = -0.5 + 3.2 \cdot 10^{-3}T$ коэффициенты меняются на $P_0 = -1.8 + 3.3 \cdot 10^{-3}T$.

Теоретически положение линий равновесия "графит - алмаз" и " $\text{BN}_r - \text{BN}_{c\phi}$ " может зависеть и от природы графита и BN_r . Расчеты условий термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами, выполненные Л.Ф.Верещагиным с сотрудниками, по уравнению

$$-\Delta G(0, T) = \int_0^{P_e} \Delta V_{r-a}(P, T) dP \quad (4.4)$$

показывают, что в силу различия функций термодинамического потенциала от температуры (при нормальном давлении) для графита, стеклоуглерода, пироуглерода и кокса, различается и зависимость равновесного давления их перехода в алмаз:

- $P_e = 0.6 + 2.7 \cdot 10^{-3}T$ (ГПа) — для монокристалла графита;
- $P_e = 0.1 + 2.67 \cdot 10^{-3}T$ — для пирографита;
- $P_e = -2.1 + 2.5 \cdot 10^{-3}T$ — для стеклоуглерода;
- $P_e = -4.7 + 5 \cdot 10^{-3}T$ — для кокса.

Однако на практике это не подтверждается, т.к. зарождению алмаза и BN_{cf} в графите и BN_r с различной степенью дефектности исходной структуры предшествует образование некоторого промежуточного между турбостратным и трехмерноупорядоченным состояния. При этом, наиболее дефектные - турбостратные - претерпевают упорядочение, а высококристаллические - относительное разупорядочение.

4.1.2. Механизм и кинетика образования кристаллов алмаза и BN_{cf}

Кристаллы алмаза и BN_{cf} синтезируют в специальных аппаратах при давлении 4-6 ГПа и температуре 1500-2100К. Исходными компонентами синтеза служат слоистые формы углерода и нитрида бора в смеси с определенными добавками — так называемыми инициаторами превращения. Алмазы чаще всего получают из смеси графита с Fe, Ni, Co, Mn, Cr или со сплавами на их основе. При получении BN_{cf} в качестве инициаторов, как правило, применяют Mg, Li, Ca, их сплавы, бориды, нитриды, а также боронитриды этих металлов.

Инициирующие добавки в условиях синтеза обеспечивают образование эвтектического расплава, способного растворить исходный графит или BN_r и служить средой кристаллизации алмаза или BN_{cf} , соответственно.

При синтезе алмаза, в зависимости от исходного металла, это эвтектика между твердым раствором углерода в металле и углеродом, либо твердым раствором углерода в металле и его карбидом.

В случае образования BN_{cf} , жидккая фаза возникает как результат эвтектического плавления боронитрида металла и нитрида бора, например, $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ и BN .

Известно, что стационарная скорость образования зародышей (I) кристаллов, растущих из расплавов или растворов, удовлетворительно описывается выражением:

$$I = I_0 \exp \left[-\frac{E_s + E_g}{kT} \right] \quad (4.5)$$

где E_s – энергия, обусловленная образованием критического зародыша; E_g – энергия активации процесса диффузии в расплаве; I_0 – предэкспоненциальный множитель.

Во многих работах и обзорных статьях по теории образования зародышей для предэкспоненциального множителя даются самые различные выражения. В тоже время, для конкретного процесса точная величина I_0 при рассмотрении скорости образования зародышей не имеет большого значения, так как сильная зависимость E_s от движущей силы обуславливает очень быстрое изменение I от давления и температуры процесса. К примеру, если движущая сила возрастает настолько, что величина $(E_s + E_g)$ снижается с $80kT$ до $\sim 55kT$, скорость образования зародышей возрастает в 10^{11} раз.

Если принять во внимание, что значение I_0 для процессов зародышеобразования алмаза и BN_{сф} имеет величину $\sim 10^{40} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, а реальные значения для минимальной и максимальной скоростей, наблюдаемых на практике получения кристаллов BN_{сф}, соответствуют 10^6 и $10^{12} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, то сумма $(E_s + E_g)$ находится в пределах $(78\text{-}64)kT$.

Величина энергии активации диффузии на линии равновесия при зародышеобразовании и росте кристаллов BN_{сф} оценивается как $E_g \approx 6.5kT$. В итоге, энергия, связанная с образованием критического зародыша, в условиях, при которых наблюдается стабильная нуклеация и рост кристаллов алмаза и BN_{сф}, находится в интервале $E_s \approx (72\text{-}58)kT$.

Синтез кристаллов алмаза и BN_{сф} проводят, как правило, при давлении в интервале $P = 4.5\text{-}6.0 \text{ ГПа}$ и температуре $T = 1500\text{-}1950 \text{ К}$. Для линии равновесия BN_r – BN_{сф}:

$$Pe = -0.5 + 0.0032T \quad (4.6)$$

разность химических потенциалов $-\Delta\mu$ – между кристаллизующейся и растворяющейся фазами, определяемая по формуле:

$$\Delta\mu = kT \ln(Pe/P) \quad (4.7)$$

не будет превышать по абсолютному значению $6.9 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

Классическая теория гомогенной нуклеации позволяет определить энергию образования тетраэдрического зародыша критического размера по формуле:

$$\Delta G_k^r = 32\sqrt{3} \frac{\sigma_{k-p} V_\alpha^2}{(\Delta\mu)^2} \quad (4.8)$$

где σ_{k-p} – поверхностная энергия на границе раздела кристалла BN_{сф} и расплава – растворителя; V_α – атомный объем кристаллизующейся фазы – BN_{сф}.

Известно, что расчетное значение удельной поверхности энергии BN_{cf} на границе с вакуумом соответствует $4.72 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Следует ожидать снижения этой величины примерно в 5-7 раз при контакте BN_{cf} с расплавом-растворителем, аналогично тому, как это происходит при контакте алмаза с некоторыми расплавами металлов. Таким образом, принимая $\sigma_{k-p} \approx 0.7 \text{ Дж}/\text{м}^2$, энергия образования гомогенного зародыша критического размера, рассчитанная по формуле (4.8) будет не менее $4.2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$, что составляет $203kT$. Сопоставление этой величины с значением $E_3 \approx (72-58)kT$ показывает, что вероятность зародышеобразования кристаллов BN_{cf} по классическому механизму гомогенной нуклеации из истинного раствора ничтожно мала.

К аналогичному выводу приводит и рассмотрение зародышеобразования алмаза с позиций теории гомогенной нуклеации.

Условия синтеза алмаза и BN_{cf} до настоящего времени исключают возможность непосредственного визуального или инструментального наблюдения за стадиями этих процессов. Как следствие, существует множество гипотез о механизме возникновения кристаллов алмаза и BN_{cf} в объеме жидкой фазы. В данном разделе авторами изложена собственная концепция механизма зародышеобразования, в той или иной степени согласующаяся с представлениями, опубликованными другими исследователями, или противоречащая им. Достаточно полно с гипотезами о механизме возникновения кристаллов алмаза и BN_{cf} можно ознакомиться в аналитических обзорах [1, 4].

В дальнейшем, при рассмотрении механизма превращений "графит-алмаз" и " $BN_r - BN_{cf}$ ", структуры, устойчивые при высокой температуре и нормальном давлении (графит и BN_r), условно обозначим как β -фазу, а структуры, устойчивые при сверхвысоком давлении и нормальной температуре (алмаз и BN_{cf}), как α -фазу.

4.1.2.1. Зародышеобразование

Представим эвтектический расплав, в котором при определенных $P-T$ условиях происходит растворение β -фазы и кристаллизация α -фазы, как ультромикротерогенную систему, находящуюся в промежуточном состоянии между истинным и коллоидным растворами. Такая система, кроме истинного раствора, содержит ультрадисперсные образования — комплексы, возникающие в результате: активированной адсорбции ионов расплава поверхностью частиц β -фазы; нарушения системы сопряженных π -связей в структуре β -фазы, приводящие к гофрировке графитоподобного слоя и переходу атомов углерода или

бора в состояние $s\pi^3$ -гибридизации (устойчивое в области стабильности α -фазы); отстраивание комплекса от поверхности β -фазы. Таким образом, часть поверхности комплекса будет представлена гофрированной "алмазной" сеткой. Размер этой поверхности соответствует размеру кристаллита β -фазы, по границам которого наблюдается наиболее низкая прочность сцепления между атомами в плоскости слоя.

Кроме того, следует ожидать, что поверхностная энергия такой "алмазной" поверхности будет мало отличаться от поверхностной энергии кристаллизующейся α -фазы.

Рассмотрим энергию образования зародыша α -фазы в виде тетраэдра на плоской "алмазной" поверхности размером a_0 (рис.4.1).

Очевидно, что характеры зависимости свободной энергии изотермического образования кристаллического зародыша ΔG_a от размера его бокового ребра (a) на разных этапах послойного роста будут отличаться.

Первый этап роста характеризуется ростом зародыша в пределах подложки, т.е. $a \leq a_0$ (рис.4.1-а). Здесь происходит послойный рост зародыша на плоской поверхности подложки. Геометрическая форма зародыша в процессе роста изменяется от усеченного до завершенного тетраэдра со стороной a_0 . Свободная энергия зародыша (ΔG_a^1) на первом этапе будет складываться из объемной и поверхностной составляющих:

$$\Delta G_a^1 = -\frac{\Delta\mu}{v} V_a^1 + 3\sigma S_a^1 + f_a \sigma - S_0 \sigma \quad (4.9)$$

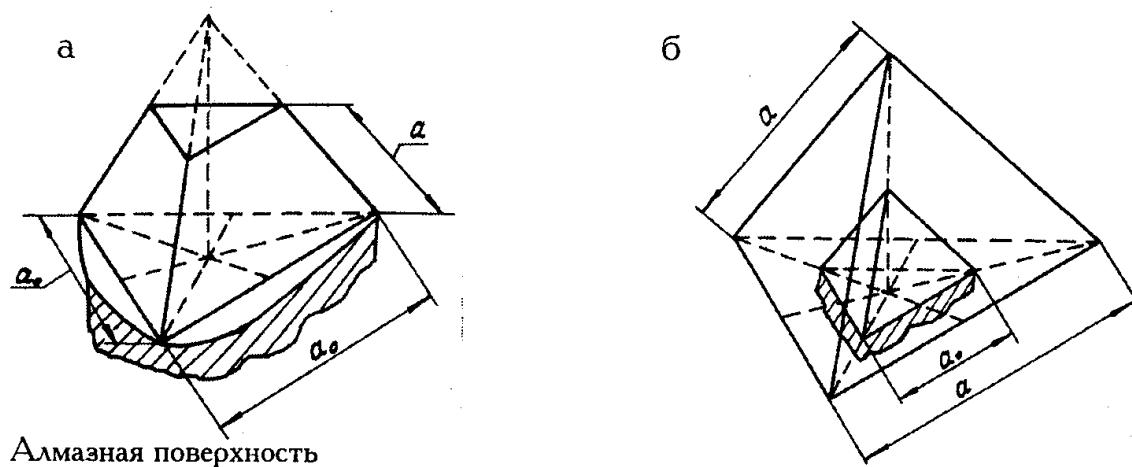


Рис.4.1. Схема зародыша α -фазы: а) растущее ребро усеченного тетраэдра (а) меньше характерного размера подложки (a_0); б) растущее ребро тетраэдра (а) больше характерного размера подложки (a_0).

где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов BN_{cf} в твердой и жидкой фазах в расчете на одну молекулу; v — объем, приходящийся на одну молекулу кристаллизующейся фазы; V_a^1 — объем кристаллического зародыша в виде усеченного тетраэдра с размером бокового ребра a ; S_a^1 — площадь боковой грани усеченного тетраэдра с размером бокового ребра a ; f_a — площадь меньшего основания усеченного тетраэдра с размером бокового ребра a ; S_0 — площадь основания тетраэдра со стороной a_0 , соответствующей характерному размеру подложки; σ — усредненное по всем граням тетраэдра значение поверхностной энергии.

Второй этап характеризуется ростом зародыша в виде завершенного тетраэдра со стороной $a > a_0$ (рис.4.1-б). Свободная энергия зародыша на этом этапе (ΔG_a^II) будет равна:

$$\Delta G_a^II = \Delta G_0^I - \frac{\Delta\mu}{v} (V_a^II - V_0) + 4\sigma(S_a^II - S_0) \quad (4.10)$$

где ΔG_0^I — свободная энергия кристаллического зародыша при $a = a_0$; V_0 — объем кристаллического зародыша в виде завершенного тетраэдра с ребром a_0 ; V_a^II — объем кристаллического зародыша в виде завершенного тетраэдра с ребром a ; S_a^II — площадь боковой грани завершенного тетраэдра с ребром a .

После подстановки выражения (4.9) при $a = a_0$ в формулу (4.10) и соответствующих преобразований, получаем:

$$\Delta G_a^II = -\frac{\Delta\mu}{v} V_a^II + 4\sigma S_a^II - 2\sigma S_a \quad (4.11)$$

Введем в качестве характерных параметров длины и энергии размер гомогенного критического зародыша тетраэдрической формы — a_{kp}^r и энергию его образования ΔG_{kp}^r . Соответственно,

$$a_{kp}^r = 9.8 \frac{v\sigma}{\Delta\mu} \quad (4.12)$$

$$\Delta G_{kp}^r = 55.4 \frac{v^2 \sigma^3}{(\Delta\mu)^2}, \quad (4.13)$$

Такой прием позволяет количественно иллюстрировать результаты математического анализа выражений (4.9) и (4.11) в безразмерных координатах (рис.4.2).

Анализ выражений (4.9) и (4.11) показывает, что в зависимости от размера подложки в пределах a_0 от 0 до $0.5a_{kp}^r$, энергия гетерогенного образования критического зародыша может изменяться от 1 до $0.62\Delta G_{kp}^r$.

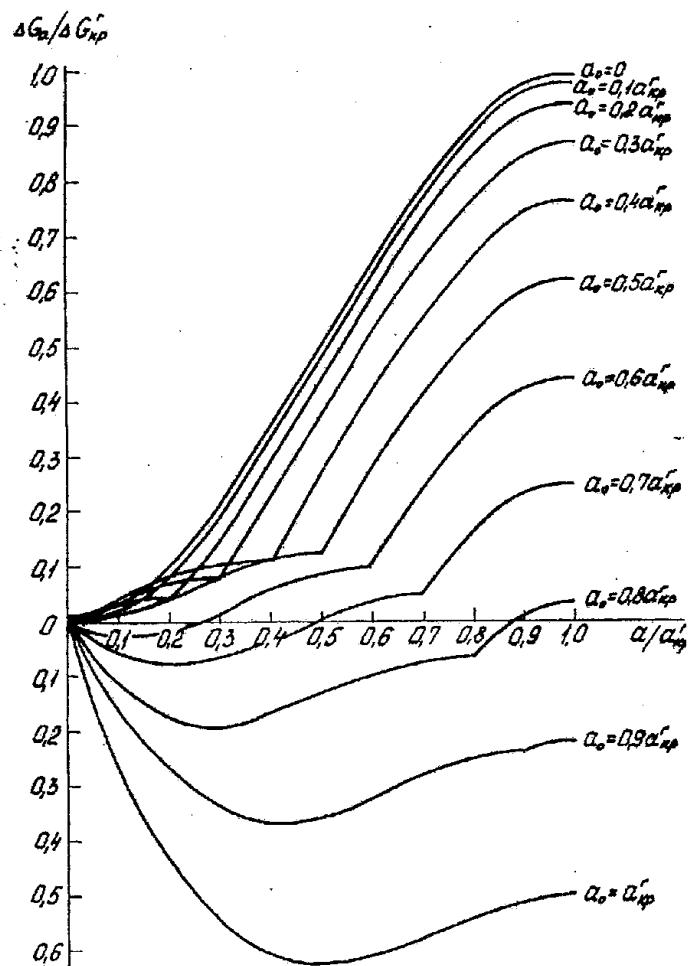


Рис.4.2. Зависимость свободной энергии изотермического образования кристаллического зародыша от его величины на подложках различного размера.

На подложках размером от 0,5 до $0,815a_{kp}^r$ возможен рост зародышей, лимитируемый только процессами диффузии. В этом случае образование зародышей в виде усеченного тетраэдра характеризуется отрицательными значениями ΔG_a . Следовательно, такие зародыши, имея размер меньше критического, тем не менее могут быть устойчивыми образованиями в силу стабильности самой подложки. Энергетический барьер для критических зародышей, образующихся на подложках размером от 0,5 до $0,815a_{kp}^r$ меняется от $0,62\Delta G_{kp}^r$ до 0.

В случае, когда размер подложек больше $0,815a_{kp}^r$, образование критического зародыша характеризуется отрицательными значениями ΔG_a , что говорит о возможности их самопроизвольного роста, лимитируемого только процессами диффузии вещества в растворе.

С учетом топохимического аспекта этой стадии, которая более подробно будет представлена в следующем разделе, число центров кристаллизации описывается следующим уравнением:

$$N = K_1 n \alpha_0 \tau \quad (4.14)$$

где K_1 — константа скорости комплексообразования:

$$K_1 = K_{10} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.15)$$

n — число кристаллитов β -фазы, контактирующих с расплавом; α_0 — доля кристаллитов β -фазы, размер которых обеспечивает образование закритических зародышей; K_{10} — предэкспоненциальный множитель; t — время; E_a^k — энергия активации образования комплекса, которая может быть рассчитана на основе знаний его структуры.

4.1.2.2. Рост кристаллов

Реальная структура синтетических алмазов и BN_{cf} , в зависимости от методов и режимов их получения, заключена в широких пределах между монокристаллическими и поликристаллическими формами. По размерам зерен, их морфологии, взаимной разориентировки блоков мозаики можно судить об условиях и механизме роста кристаллов.

Получение кристаллов алмаза и BN_{cf} с зеркально-гладкими гранями требует создания условий, характеризующихся незначительными пересыщениями и наличием среды кристаллизации с низким коэффициентом вязкости. Скорость роста таких кристаллов, как правило, относительно мала.

Наличие на гранях многочисленных акцессорий роста, грубоблочное строение кристаллов свидетельствуют об их росте в условиях значительного пересыщения в вязкой среде. Угол разориентации блоков мозаики в таких кристаллах составляет от 0,5 до 4°.

Рассмотрим рост кристаллов α -фазы, происходящий в насыщенном по отношению к β -фазе эвтектическом расплаве-растворителе. Движущей силой роста кристаллов будет являться разность химических потенциалов α и β фаз, связанная с их растворимостью в эвтектическом расплаве выражением:

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{C_\alpha}{C_\beta} \quad (4.16)$$

где C_α , C_β — равновесные концентрации α и β в эвтектическом расплаве.

Основную роль в формировании растущего кристалла играет приповерхностная жидккая пленка, которая достигает нескольких десятков нанометров. В толще этой пленки с участием "алмаз-

ных" подложек размером менее $0,815a_{kp}^r$ образуются полуупорядоченные слои, которые затем переходят в слои роста. Преобразование агрегированного переходного слоя в монокристалл под его воздействием может происходить как по слоевым, так и по нормальнym механизмам. "Алмазные" подложки на стадии их диффузии в толще расплава являются центрами образования тетраэдрических блоков докритического размера, являющихся основными элементами, из которых формируется растущий кристалл. В процессе роста ориентация таких блоков относительно друг друга силами дальнодействия бывает затруднена. В результате выросший по этому механизму кристалл часто бывает мозаичным. Углы разворотов блоков составляют от минут до нескольких градусов.

Здесь очевидна относительность понятия "монокристалл". Монокристаллом обычно называют неблоочный хорошо образованный кристалл или блочный, но с малыми углами разориентации между блоками.

Величина углов межблоччной разориентации кристалла зависит от скорости роста, вязкости среды кристаллизации, размеров самих блоков. Чем больше скорость роста кристалла, тем, при прочих равных условиях, больше разориентация блоков мозаики; чем более вязок раствор, тем легче образуются блочные кристаллы, так как диффузия частиц в вязких средах затруднена.

Механизм роста кристаллов α -фазы можно представить следующими стадиями:

- активированная адсорбция ионов расплава-растворителя поверхностью частиц β -фазы;
- нарушение системы сопряженных π -связей, гофрировка графитоподобного слоя и переход атомов углерода или бора в состояние sp^3 -гибридизации — устойчивое в области стабильности α -фазы;
- отстраивание от частицы β -фазы (монослойное диспергирование) вновь образовавшихся комплексов, содержащих гофрированную "алмазную" сетку-поверхность;
- диффузия комплексов к поверхности кристалла α -фазы с одновременным ростом из истинного раствора на "алмазных" поверхностях комплексов тетраэдрических блоков докритического размера;
- адсорбция поверхностью кристалла α -фазы комплексов и блоков, образование приповерхностного полуупорядоченного слоя;
- десольватация вещества α -фазы и встраивание блоков "алмазных" сеток, а также соответствующих атомов и молекул из истинного раствора в поверхность растущего кристалла;

- диффузия ионов расплава к поверхности частиц β -фазы.

Из представленного механизма видно, что первые три стадии являются общими, как для зародышеобразования, так и для роста кристаллов. Образующиеся при этом "алмазные" поверхности с размером более $0,815a_{kp}^r$ являются собственными подложками, на которых растут кристаллы α -фазы. Комплексы с "алмазными" поверхностями менее $0,815a_{kp}^r$ и образующиеся на них блоки докритического размера являются основными источниками вещества для растущего кристалла α -фазы. Элементами формирования кристалла служат десольватированные блоки, "алмазные" сетки, а также атомы и молекулы, поступающие из истинного раствора непосредственно к поверхности растущего кристалла.

При рассмотрении кинетики роста кристаллов объединим перечисленные стадии в три основных процесса:

- образование комплексов;
- их диффузия к поверхности кристалла;
- встраивание блоков и "алмазных" сеток в поверхность растущего кристалла.

Каждый из перечисленных процессов характеризуется своей скоростью, а общий процесс роста кристаллов α -фазы при стационарном установившемся режиме определяется наименьшей скоростью одного из них.

Рассмотрим случай, когда лимитирующей стадией роста является образование комплексов. Представим частицу β -фазы в виде диска радиусом r и толщиной H , как это показано на рис.4.3.

На торцевых поверхностях диска расположены базисные поверхности кристаллитов β -фазы, составляющих частицу. Среднее значение площади базисной поверхности одного кристаллита равно S . Общая поверхность частицы складывается из двух торцевых и одной призматической:

$$S_r = 2\pi r^2 + 2\pi rH \quad (4.17)$$

При этом доля торцевых поверхностей, по которым идет взаимодействие частицы β -фазы, будет равна:

$$2\pi r^2 = \frac{S_r}{1 + (H/r)} \quad (4.18)$$

Для графита и BN_r отношение (H/r) , как правило, не превышает 0,1. Обозначив $(H/r) = K_\phi$, можно вы-

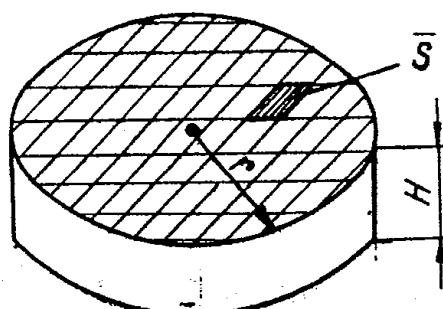


Рис.4.3. Схема частицы α -фазы.

разить, с учетом (4.17), полную реакционную поверхность взаимодействия расплава и порошкообразного вещества β -фазы, как

$$S_p = \frac{S_{yg}}{1 + K_\phi} \quad (4.19)$$

где S_{yg} — полная удельная поверхность порошка β -фазы.

Число кристаллитов, принимающих участие в образовании комплексов, равно:

$$n = \frac{S_p}{S} \quad (4.20)$$

Из n числа кристаллитов доля

$$\alpha_0 = \frac{\int_0^{\infty} \phi(a) da}{\int_0^{\infty} \phi(a) da} \quad (4.21)$$

будет определять скорость зародышеобразования, а $(1-\alpha_0)$ — скорость роста кристалла, где $\phi(a)$ — закон распределения кристаллитов по их размеру в плоскости базиса; α_0 — доля кристаллитов более $0,815a_{kp}^r$.

С учетом (4.19), (4.20), (4.21) рост кристалла α -фазы, лимитируемый стадией образования комплексов, будут описывать выражения:

$$M = K_2 n (1 - \alpha_0) \tau \quad (4.22)$$

$$K_2 = K_{20} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.23)$$

где K_2 — константа скорости роста кристалла β -фазы; K_{20} — предэкспоненциальный множитель; E_a — энергия активации процесса.

При кинетических исследованиях зародышеобразования и роста кристаллов α -фазы признаками, указывающими на то, что рост кристаллов лимитирован процессами на поверхности частиц β -фазы, будут являться:

- близость значений энергий активации стадий зародышеобразования и роста кристаллов ($E_z \approx E_a$);
- зависимость скорости роста кристаллов от таких свойств вещества β -фазы, как удельная поверхность исходного порошка, размера кристаллитов в плоскости базиса;

— линейная зависимость массы растущего кристалла от времени.

Если имеет место стационарный, установившийся режим роста кристаллов α -фазы, а поверхностные процессы не лимитируют скорости роста, то она определяется только объемной диффузией. В соответствии с законом Фика можно записать:

$$\frac{dM}{d\tau} = DF \frac{dc}{dx} \quad (4.24)$$

где D — коэффициент диффузии; dc/dx — градиент концентрации в перпендикулярном к растущей поверхности направлении; F — площадь растущей поверхности.

В первом приближении при избыточном количестве расплава толщину диффузионного слоя l в процесса роста кристалла можно принять постоянной. Тогда dc/dx соответствует $\Delta C/l$, где ΔC в условиях, когда поверхностные реакции протекают значительно быстрее диффузии, равно $(C_\alpha - C_\beta)$. В таком случае, при икосаэдрической симметрии (икосаэдр — правильный многогранник, форма граней треугольник, количество граней 20 — близкий аналог по форме кристаллов ромбододкаэдрического габитуса) роста кристалла уравнение Фика после соответствующих преобразований принимает вид:

$$M^{1/3} = \frac{D \Delta C}{l \rho_\alpha^{2/3}} \tau \quad (4.25)$$

где ρ_α — плотность вещества α -фазы.

Если скорость встраивания блоков и "алмазных" сеток в поверхность растущего кристалла является определяющей, то справедливо соотношение:

$$\frac{dM}{d\tau} = K_3 F \Delta C \quad (4.27)$$

где K_3 — константа скорости процессов на поверхности кристалла α -фазы.

При икосаэдрической симметрии роста масса кристалла в этом случае зависит от продолжительности процесса, в соответствии с уравнением:

$$M^{1/3} = 1.73 K_3 \rho_\alpha^{-2/3} \Delta C \tau \quad (4.28)$$

Когда процессы диффузии и встраивания в поверхность растущего кристалла протекают с сопоставимыми скоростями, но значительно меньшими, чем скорость образования комплексов, суммарная скорость роста кристалла будет:

$$M^{1/3} = 1.73K_3 \rho_{\alpha}^{-2/3} \Delta C \frac{1}{D} + \frac{1}{K_3} \tau. \quad (4.29)$$

4.2. Классификация и марки зерен алмаза и BN_{сф}

Алмазные порошки, производимые отечественной промышленностью по ГОСТ 9206-80, в зависимости от размера зерен и метода их получения делят на группы:

- шлифпорошки — размер зерен от 3000 до 40 мкм;
- микропорошки — размер зерен от 80 до 1 мкм;
- субмикропорошки — размер зерен от 1,0 до 0,1 мкм.

Размер зерен каждой фракции алмазных шлифпорошков определяют номинальными размерами сторон ячеек в свету двух контрольных сит в микронах. Определение зернового состава микропорошков заключается в подсчете числа зерен крупной, основной и мелкой фракций при измерении зерен контролируемого порошка под микроскопом при соответствующем увеличении.

Размер зерен алмазных микропорошков и субмикропорошков определяют полусуммой длины и ширины прямоугольника, условно описанного вокруг проекции зерна таким образом, чтобы большая сторона прямоугольника соответствовала наибольшей длине проекции зерна.

Алмазные шлифпорошки в зависимости от вида сырья, из которого они изготовлены, обозначают буквенными индексами:

- А — из природных алмазов;
- АС — из синтетических алмазов;
- АР — из синтетических поликристаллических алмазов.

К буквенному обозначению шлифпорошков из синтетических поликристаллических алмазов добавляют буквенный индекс, обозначающий тип поликристаллического алмаза:

- В — типа "баллас";
- К — типа "карбонадо";
- С — типа "спеки".

Кроме того, обозначение шлифпорошков содержит цифровой индекс, который выражает:

- в шлифпорошках из природных алмазов — содержание зерен изометрической формы, выраженное десятками процентов;
- в шлифпорошках из синтетических алмазов — среднее арифметическое значение показателей прочности на сжатие всех зернистостей определенной марки, выраженное в Ньютонах;

- в шлифпорошках из синтетических поликристаллических алмазов — сотую часть среднего арифметического значения показателей прочности на сжатие всех зернистостей марки, выраженную в Ньютонах.

Иногда добавляют к обозначению марки шлифпорошка дополнительный индекс, характеризующий отличительные свойства этой марки (например, Т — термостойкая, Д — динамически устойчивая, О — оваллизованная, Н — немагнитная).

Алмазные микропорошки и субмикропорошки в зависимости от вида сырья, из которого они изготовлены, обозначают буквенными индексами: АМ — из природных алмазов; АСМ — из синтетических алмазов.

При обозначении микропорошков из природных и синтетических алмазов повышенной абразивной способности индекс М заменяется на индекс Н: АН, АСН. К буквенному обозначению субмикропорошков добавляют цифровой индекс, обозначающий долю крупной фракции в процентах.

Марки алмазных порошков, характеристика и область их применения приведены в табл.4.6.

4.2.1. Гранулометрия порошков алмаза и BN_{сф}

Шлифпорошки выпускаются с двумя диапазонами зернистости: широким и узким. Зернистость алмазных шлифпорошков определяют по основной фракции, преобладающей по массе, и обозначают дробью, числитель которой соответствует размеру стороны ячейки верхнего сита, знаменатель — размеру стороны ячейки нижнего сита. Параметры широкого и узкого диапазона зернистости приведены в табл.4.7.

Зернистость алмазных микропорошков и субмикропорошков определяют по размерам зерен основной фракции и обозначают дробью, числитель которой соответствует наибольшему, знаменатель — наименьшему размеру зерен основной фракции (см.табл.4.8).

Зерновые составы шлифпорошков и микропорошков должны соответствовать параметрам, указанным в таблицах 4.9 и 4.10. В таблице 4.9 для марок А1, А2, А3, А4 с зернистостью 630/500 и мельче, и для марок АС2, АС4, АС6, АС15, АС20 с зернистостью 250/200 и мельче, содержание основной фракции должно быть не менее 70%, крупной — не более 15%.

Для данных, приведенных в таблице 4.10 необходимо принять во внимание следующую информацию:

Таблица 4.6. Марки, характеристики и области применения алмазных порошков

Марка алмазного порошка	Характеристика	Рекомендуемая область применения
Шлифпорошки		
A1	Из природных алмазов, получаемые дроблением, содержащие не менее 10% изометрических зерен	Изготовление инструментов на металлических связках при обработке технического стекла, керамики, камня, бетона
A2	Из природных алмазов, получаемые дроблением, содержащие не менее 20% изометрических зерен.	Изготовление инструментов на металлических связках при обработке технического стекла, керамики, камня, бетона.
A3	То же, содержащие не менее 30% изометрических зерен.	
A4	То же, содержащие не менее 40% изометрических зерен	
A5	Из природных алмазов, получаемые дроблением, содержащие не менее 50% изометрических зерен	Изготовление шлифовальных кругов на металлических связках, в том числе гальваническим методом, для обработки камня из твердых пород, прочных бетонов, твердой керамики. Изготовление правящего, бурового инструмента, инструментов для стройиндустрии и камнеобработки
A8	Из природных алмазов, получаемые дроблением, содержащие не менее 80% изометрических зерен	Изготовление бурового и правящего инструментов, инструментов для камнеобработки и стройиндустрии
AC2	Из синтетических алмазов повышенной хрупкости, зерна которых представлены агрегатами с развитой поверхностью.	Изготовление инструментов на органических связках, применяемых на чистовых и доводочных операциях при обработке твердого сплава

AC4	То же, зерна которых представлены агрегатами и сростками	
AC6	Из синтетических алмазов, зерна которых представлены отдельными кристаллами с развитой поверхностью, агрегатами и сростками.	Изготовление инструментов на органических, металлических, керамических связках, применяемых при обработке твердого сплава, керамики, стекла и других хрупких материалов
AC15	То же, зерна которых представлены агрегатами и сростками (не более 60%), а также удлиненными кристаллами с коэффициентом формы зерен от 1,3 до 3,0.	
AC20	То же, зерна которых представлены агрегатами и сростками (не более 40%), а также удлиненными кристаллами с коэффициентом формы зерен от 1,3 до 3,0	
AC32	Из синтетических алмазов, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками и агрегатами (не более 15%) с коэффициентом формы зерен не более 1,2.	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых для шлифования камня, резания мягких горных пород, обработки стекла, рубина, лейкосапфира, ситалла, корунда чернового хонингования
AC50	То же, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками и агрегатами (не более 12%) с коэффициентом формы зерен не более 1,2	
AC65	Из синтетических алмазов, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками и агрегатами (не более 10%) с коэффициентом формы зерен не более 1,2.	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых при обработке природного камня, стройматериалов, горных пород средней твердости, керамики, стекла, бетона, в буровом инструменте, сверлах
AC80	То же, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками (не более 8%) с коэффициентом формы зерен не более 1,1	

AC100	Из синтетических алмазов, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками (не более 6%) с коэффициентом формы не более 1,1.	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых для резки, сверления природного камня, бетонов, стекла, керамики, правки шлифовальных кругов, обработке огнеупоров, в буровом инструменте
AC125	То же, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками (не более 4%) с коэффициентом формы зерен не более 1,1	
AC160	Из синтетических алмазов, зерна которых представлены кристаллами, а также сростками (не более 2%) с коэффициентом формы зерен не более 1,1	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых для резки, сверления природного камня, бетона, стекла, керамики, правки шлифовальных кругов, обработки огнеупоров, в буровом инструменте
APB1	Из синтетических поликристаллических алмазов типа "баллас"	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых для чернового хонингования чугунов, нрезки и шлифования стеклопластиков и других неметаллических материалов
APK4	Из синтетических поликристаллических алмазов типа "карбонадо"	Изготовление инструментов на низкотемпературных металлических связках применяемых при резке и обработке камня низкой и средней твердости, огнеупоров
APC3	Из синтетических поликристаллических алмазов типа "сиски"	Изготовление инструментов на металлических связках, применяемых при обработке природного камня, бетона, стройматериалов, правке шлифовальных кругов, бурении пород средней твердости
APC4	То же, с коэффициентом формы зерен не более 1,5	

Микропорошки

AM	Из природных алмазов нормальной абразивной способности	Доводка и полирование деталей машин и приборов из закаленных сталей, сплавов, керамики, стекла, полупроводниковых и других материалов
ACM	Из синтетических алмазов нормальной абразивной способности	
AH	Из природных алмазов повышенной абразивной способности	Доводка и полирование твердых и сверхтвердых труднообрабатываемых материалов, корунда, керамики, алмазов, драгоценных камней
ACH	Из синтетических алмазов с повышенной абразивной способностью	Доводка и полирование твердых и сверхтвердых труднообрабатываемых материалов, корунда, керамики, алмазов, драгоценных камней

Субмикропорошки

AM5	Из природных алмазов с содержанием крупной фракции до 5%	Сверхтонкая доводка и полирование поверхностей изделий, при обработке полупроводниковых материалов
ACM5	Из синтетических алмазов с содержанием крупной фракции до 5%	
AM1	Из природных алмазов с содержанием крупной фракции до 1%	
ACM1	Из синтетических алмазов с содержанием крупной фракции до 1%	

Пример условного обозначения шлифпорошка из синтетических алмазов марки АС6 зернистостью 160/125: шлифпорошок АС6 160/125 ГОСТ 9206-80.

1. В микропорошках не должно быть более 2% удлиненных зерен, размер которых превышает наибольший размер зерна основной фракции не более чем в 1,5 раза, при этом общая доля крупных зерен не должна превышать 5%.

Таблица 4.7.
Диапазоны зернистости алмазных шлифпорошков

Зернистость	Размеры стороны ячейки сита в свету, мкм, при которых зерна основной фракции проходят через сито задерживаются на сите	
Широкий диапазон зернистости		
2500/1600	2500	1600
1600/1000	1600	1000
1000/630	1000	630
630/400	630	400
400/250	400	250
250/160	250	160
160/100	160	100
100/63	100	63
63/40	63	40
Узкий диапазон зернистости		
2500/2000	2500	2000
2000/1600	2000	1600
1600/1250	1600	1250
1250/1000	1250	1000
1000/800	1000	800
800/630	800	630
630/500	630	500
500/400	500	400
400/315	400	315
315/250	315	250
250/200	250	200
200/160	200	160
160/125	160	125
125/100	125	100
100/80	100	80
80/63	80	63
63/50	63	50
50/40	50	40

2. В микропорошках не должно быть пластинчатых зерен, размер которых превышает наибольший размер зерна крупной фракции не более чем 1,1 раза для зернистостей 40/28, 3/2, 2/1, 1/0 и в 1,2 раза для остальных зернистостей не должно быть более 1%.

Таблица 4.8.
Диапазоны зернистости алмазных микро и субмикропорошков

Зернистость	Размер зерен основной фракции, мкм
Широкий диапазон зернистости	
60/28	60-28
40/20	40-20
28/14	28-14
20/10	20-10
14/7	14-7
10/5	10-5
7/3	7-3
5/2	5-2
3/1	3-1
3/0	3 и мельче
2/0	2 и мельче
Узкий диапазон зернистости	
60/40	60-40
40/28	40-28
28/20	28-20
20/14	20-14
14/10	14-10
10/7	10-7
7/5	7-5
5/3	5-3
3/2	3-2
2/1	2-1
1/0	1 и мельче
1/0,5	1-0,5
0,7/0,3	0,7-0,3
0,5/0,1	0,5-0,1
0,5/0	0,5 и мельче
0,3/0	0,3 и мельче
0,1/0	0,1 и мельче

3. В микропорошках с зернистостью 3/0 и 2/0 содержание крупной фракции не должно превышать 5%.
4. Для марок АМ, АСМ узкого диапазона зернистостей содержание основной фракции должно быть не менее 67%.

По желанию потребителя возможно определение морфологической характеристики шлифпорошков из синтетического алма-

Таблица 4.9.
Зерновой состав шлифпорошков

Зернистость	Размеры стороны ячейки сита в свету, мкм, при которых						
	Зерна должны проходить в к-ве не менее 99,9% от общей массы зерен	Крупная фракция задерживается в количестве не более, %	Основная фракция задерживается в к-ве не менее, %			Мелкая фракция проходит в кол-ве не более 2% от общей массы	
		8 10 12 13 15	90 80 75				
Широкий диапазон зернистости							
2500/1600	3000	2500 - - - -	1600 - - -	-	-	1250	
1600/1000	2000	1600 - - - -	1000 - - -	-	-	800	
1000/630	1250	1000 - - - -	630 - - -	-	-	500	
630/400	800	- 630 - - -	- - 400 -	-	-	315	
400/250	500	- 400 - - -	- - 250 -	-	-	200	
250/160	315	- 250 - - -	- - 160 -	-	-	125	
160/100	200	- - 160 - -	- - - 100	-	-	80	
100/63	125	- - - 100 -	- - - 63 -	-	-	63	50
63/40	80	- - - - 63	- - - - 40	-	-	-	
Узкий диапазон зернистости							
2500/2000	3000	2500 - - - -	2000 - - -	-	-	1600	
2000/1600	2500	2000 - - - -	1600 - - -	-	-	1250	
1600/1250	2000	1600 - - - -	1250 - - -	-	-	1000	
1250/1000	1600	1250 - - - -	1000 - - -	-	-	800	
1000/800	1250	1000 - - - -	800 - - -	-	-	630	
800/630	1000	- 800 - - -	- - 630 -	-	-	500	
630/500	800	- 630 - - -	- - 500 -	-	-	400	
500/400	630	- 500 - - -	- - 400 -	-	-	315	
400/315	500	- 400 - - -	- - 315 -	-	-	250	
315/250	400	- 315 - - -	- - 250 -	-	-	200	
250/200	315	- 250 - - -	- - 200 -	-	-	160	
200/160	250	- - 200 - -	- - 160 -	-	-	125	
160/125	200	- - 160 - -	- - 125 -	-	-	100	
125/100	160	- - 125 - -	- - 100 -	-	-	80	
100/80	125	- - 100 - -	- - 80 -	-	-	63	
80/63	100	- - - 80 -	- - - 63 -	-	-	50	50
63/50	80	- - - - 63	- - - - 50	-	-	40	
50/40	63	- - - - - 50	- - - - - 40	-	-	-	

Таблица 4.10.
Зерновой состав микропорошков

Зернистость	Размеры зерен, мкм, для фракции		
	крупной, доля зерен которой должна быть не более 2% (широкий диапазон), не более 5% (узкий диапазон)	основной, доля зерен которой должна быть не менее 85% (широкий диапазон), не менее 70% (узкий диапазон)	мелкой, доля зерен которой должна быть не более 5%
Широкий диапазон зернистости			
60/28	Св. 60 до 80	От 28 до 60	От 14 до 20
40/20	40 - 60	20 - 40	10 - 14
28/14	28 - 40	14 - 28	7 - 10
20/10	20 - 28	10 - 20	5 - 7
14/7	14 - 20	7 - 14	3 - 5
10/5	10 - 14	5 - 10	2 - 3
7/3	7 - 10	3 - 7	1 - 2
5/2	5 - 7	2 - 5	Мельче 1
3/1	3 - 5	1 - 3	1, не более 15%
3/0	3 - 5	3 и мельче	-
2/0	2 - 3	2 и мельче	-
Узкий диапазон зернистости			
60/40	Св. 60 до 80	От 40 до 60	От 20 до 28
40/28	40 - 60	28 - 40	14 - 20
28/20	28 - 40	20 - 28	10 - 14
20/14	20 - 28	14 - 20	7 - 10
14/10	14 - 20	10 - 14	5 - 7
10/7	10 - 14	7 - 10	3 - 5
7/5	7 - 10	5 - 7	2 - 3
5/3	5 - 7	3 - 5	1 - 2
3/2	3 - 5	2 - 3	Мельче 2
2/1	2 - 3	1 - 2	1, не более 30%
1/0	1 - 2	От 1 и мельче, не менее 95%	-

за. Сущность метода заключается в визуальном контроле зерен алмазных порошков с целью определения основных морфологических форм, и их подсчете. От пробы отбирают 200-300 зерен. Алмазы в сухом виде помещают на предметное стекло и разрав-

нивают в один слой так, чтобы зерна не перекрывали друг друга. Рассмотрение зерен проводят под микроскопом с увеличением от 10 до 1300Х в зависимости от зернистости контролируемого порошка. При этом ведется подсчет количества кристаллов, сростков и агрегатов.

Кристаллы характеризуют по морфологическому ряду "куб-октаэдр-ромбодекаэдр": куб, куб с притупляющими гранями октаэдра, кубоктаэдр, октаэдр с притупляющими гранями куба, октаэдр, октаэдр с притупляющими гранями ромбодекаэдра, ромбодекаэдр с притупляющими гранями октаэдра, ромбододекаэдр.

Сростки — это зерна, состоящие из 2-3 плотно сросшихся кристаллов.

Агрегаты — это зерна, состоящие из 4 и более кристаллов алмаза.

Химический состав примесей в алмазных порошках регламентируется следующим образом. Массовая доля примесей в виде растворимых компонентов в шлифпорошках из синтетических алмазов не должна превышать 1%, из природных алмазов — 1,5%. В порошках марки АР массовая доля примесей не регламентируется.

Количество влаги в шлифпорошках не должно превышать 0,2%. Массовая доля примесей в виде несгораемого остатка не должна превышать в микропорошках из природных алмазов 1,5%, в микропорошках из синтетических алмазов 2,0%. В субмикропорошках массовая доля примесей не должна превышать 2,0%. Отдельно регламентирована массовая доля влаги в микропорошках с зернистостью до 2/1 — не более 0,2%, с зернистостью 1/0 — не более 1%.

Алмазные микропорошки регламентируют по абразивной способности. Сущность метода определения абразивной способности алмазных микропорошков заключается в определении отношения массы материала сошлифованного с образца из корунда (рубин-10 или лейкосапфир) к массе израсходованного при этом алмазного микропорошка при установленном режиме испытания.

Абразивная способность микропорошков и шероховатость обработанной ими поверхности должна соответствовать указанным в табл.4.11.

Качество субмикропорошков регламентировано параметрами их работы в составе паст. К этим параметрам относятся скорость съема материала с образцов из монокристаллического кремния и шероховатость обработанной поверхности, как это указано в таблице 4.12.

Таблица 4.11.
Абразивная способность микропорошков и шероховатость
обработанной ими поверхности

Марка алмазного порошка	Зернистость	Абразивная способность, не менее	Параметр шероховатости Ra(Rz) по ГОСТ 2789, мкм, не более
AM, ACM,	60/28	3,5	0,200(1,00)
AH, ACH		4,4	
AM, ACM	40/20	3,5	0,160(0,80)
AH, ACH		4,3	
AM, ACM	28/14	3,2	0,125(0,63)
AH, ACH		4,0	
AM, ACM	20/10	3,0	0,100(0,50)
AH, ACH		3,8	
AM, ACM	14/7	2,7	0,080(0,40)
AH, ACH		3,3	
AM, ACM	10/5	2,1	0,063(0,32)
AH, ACH		2,5	
AM, ACM	7/3	1,6	0,050(0,25)
AH, ACH		2,3	
AM, ACM	5/2	1,0	0,040(0,20)
AH, ACH		1,5	
AM, ACM	3/1	—	0,032(0,16)
AM, ACM	3/0	—	0,032 (0,16)
AM, ACM	2/0	—	0,025(0,125)
Узкий диапазон зернистости			
AM, ACM	60/40	3,6	0,250(1,25)
AH, ACH		4,5	
AM, ACM	40/28	3,6	0,200(1,00)
AH, ACH		4,4	
AM, ACM	28/20	3,5	0,160(0,80)
AH, ACH		4,3	
AM, ACM	20/14	3,4	0,125(0,63)
AH, ACH		4,2	
AM, ACM	14/10	3,0	0,100(0,50)
AH, ACH		3,8	
AM, ACM	10/7	2,6	0,080(0,40)
AH, ACH		3,3	
AM, ACM	7/5	2,0	0,063(0,32)
AH, ACH		2,8	
AM, ACM	5/3	1,5	0,050(0,25)
AH, ACH		2,0	
AM, ACM	3/2	—	0,040(0,20)
AM, ACM	2/1	—	0,032(0,16)
AM, ACM	1/0	—	0,025(0,125)

Таблица 4.12.
Параметры работы субмикропорошков в составе паст

Марка алмазного порошка	Скорость съема материала, мкм/мин, не менее, для зернистостей				Параметр шероховатости Rz по ГОСТ 2789, мкм, не более
	1/0,5	0,7/0,3	0,5/0,1	0,5/0	
AM1, ACM1	0,70	0,50	0,40	0,35	0,1
AM5, ACM5	0,65	0,45	0,35	0,30	

Порошки BN_{cf} , производимые в России, согласно отраслевому стандарту ОСТ2 МТ79-2-88, имеют торговую марку "Эльбор". Принципы классификации эльбора по размеру зерен в основном согласуются с классификацией порошков алмаза, изложенной в начале раздела.

В зависимости от технологического процесса производства, механической прочности и других свойств, выпускается эльбор, следующих марок:

- ЛО – обычной механической прочности;
- ЛП – повышенной механической прочности;
- ЛКВ – высокой механической прочности.

Микропорошки эльбора, тонкие и особо тонкие микрошлифпорошки, обозначают буквенными индексами ЛМ.

Фазовый состав эльбора должен соответствовать требованиям, указанным в табл.4.13.

Таблица 4.13.
Фазовый состав порошков эльбора

Группа зернистости	Фазовый состав (массовая доля, %)			
	Кубический нитрид бора, не менее, для марок		Гексагональный нитрид бора, не более, для марок	
	ЛО, ЛП	ЛКВ	ЛО, ЛП	ЛКВ
Шлифзерно	95	96	1	1

Примечание. В микропорошках, тонких и особо тонких микрошлифпорошках, массовая доля (в %) кубического нитрида бора не менее и гексагонального нитрида бора не более для зернистостей соответственно ЛМ63/40-ЛМ14/10 - 95%; 1%; ЛМ10/7-ЛМ1/0 - 90%; 2%.

Абразивная способность микрошлифпорошков и тонких микрошлифпорошков эльбора должна соответствовать требованиям, указанным в таблице 4.14.

Таблица 4.14.

Абразивная способность порошков эльбора размером менее 63 мкм

Зернистость	Абразивная способность, Γ , не менее
63/40	0,294
40/28	0,294
28/20	0,220
20/14	0,200
14/10	0,160
10/7	0,120
7/5	0,080
5/3	0,030

4.2.2. Прочностные характеристики зерен алмаза и BN_{сф}

Основным показателем качества шлифпорошков синтетических алмазов и BN_{сф}, размер зерна которых превышает 40 мкм, является их сопротивляемость разрушению под действием статической или динамической нагрузок.

Статические методы.

Классический метод испытания – определение предела прочности материала при одноосном сжатии. В этом методе подвергающееся испытанию зерно помещают между двумя параллельными отшлифованными корундовыми пластинками. Применяемый прибор позволяет плавно, со скоростью 5-20 Н/мин, нагружать испытываемое зерно до момента его разрушения, которое фиксируется, как правило, визуально с помощью микроскопа. На испытание отбирается необходимое для получения достоверных статистических данных количество правильно образованных кристаллов типичного для конкретного порошка габитуса. В процессе испытания каждого зерна определяют площадь контакта кристалла с корундовой пластинкой, которая является, как правило, определяющей при расчете предела прочности материала единичного зерна:

$$\sigma_i = P_i / S_i$$

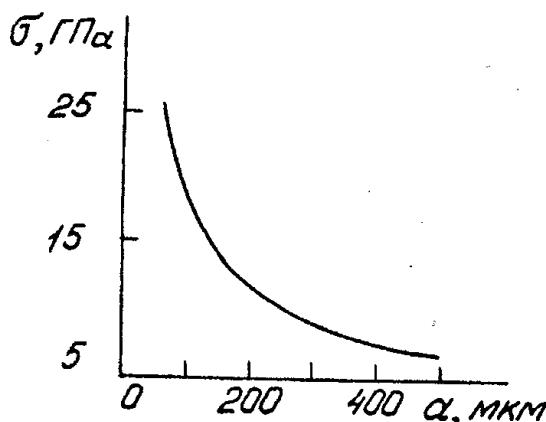


Рис.4.4. Зависимость предела прочности синтетических алмазов при сжатии от размеров кристалла.

— $S = a_p^2$ и т.д., где a_p — размер ребра октаэдра или куба.

Одновременно считают объем i -го кристалла по соответствующим его габитусу формулам.

Известно, что предел прочности кристалла зависит от его объема. В связи с этим, в качестве прочностной характеристики выступает зависимость предела прочности кристалла от его объема. Типичный вид такой зависимости показан на рис.4.4 на примере определения прочности прозрачных кристаллов синтетического алмаза октаэдрического габитуса с размером ребра от 60 до 500 мкм [5].

Однако такой метод испытания приемлем лишь для порошков, состоящих преимущественно из монокристалльных зерен, и является весьма трудоемким.

Более универсальной прочностной характеристикой порошков синтетического алмаза и BN_{cf} является разрушаемость их отдельных зерен в пределах каждой узко классифицированной фракции. Испытуемое единичное зерно подвергается одноосному сжатию, аналогично тому, как это описано в предыдущем методе. Количество зерен, подвергаемых испытанию, составляет не менее 50 для каждой фракции. На основе проведенных испытаний определяют:

1. Среднюю нагрузку, разрушающую зерно:

$$\bar{P} = \sum_{i=1}^n P_i / n \quad (4.29)$$

где P_i — значение величины разрушающей нагрузки для каждого зерна, H ; n — число разрушенных зерен данной узкой фракции.

где P_i — нагрузка, при которой произошло разрушение i -го зерна; S_i — площадь наименьшего из двух пятен контакта i -го зерна с плоскокораллельными корундовыми пластинами.

Площадь контакта считают в зависимости от габитуса испытуемого кристалла. Например, при испытании кристаллов октаэдрического габитуса эта площадь будет равна $S = a_p^2(\sqrt{3}/4)$; в случае куба

2. Среднее квадратичное отклонение:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (P_i - \bar{P})^2}{n - 1}}. \quad (4.30)$$

3. Среднюю квадратичную ошибку:

$$\sigma_p = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}. \quad (4.31)$$

4. Относительную ошибку:

$$f_p = \frac{\sigma_p}{\bar{P}} \cdot 100\%. \quad (4.32)$$

Результаты испытаний после математической обработки записывают в виде:

$$\bar{P} \pm \sigma_p \text{ или } \bar{P} \pm f_p$$

Различия в разрушающих нагрузках отдельных зерен порошка в пределах одной, даже узко классифицированной фракции, обусловлены рядом факторов. Прежде всего это соотношение количеств зерен в общей массе порошка, представляющих собой либо монокристаллы, либо прочные или легко разрушаемые сростки. В меньшей степени на различие в разрушающих нагрузках оказывают неодинаковый размер зерна в пределах одной фракции и разная кристаллографическая ориентация зерна относительно плоскостей параллельных пластин в момент нагружения.

Численно степень неоднородности порошков характеризуют величиной коэффициента вариации f , определяемого отношением среднего квадратичного отклонения σ к среднему значению разрушающей нагрузки \bar{P} (см. ур. 4.32).

Чем больше коэффициент вариации, тем менее однороден по своей разрушаемости порошок.

Следует отметить, что однородность абразивного зерна по разрушаемости является одним из основных условий качества инструмента, в котором он используется. Чем большее число зерен порошка в инструменте будет соответствовать по своим механическим свойствам применяемой связке, тем полнее будут использованы в инструменте потенциальные возможности порошка из синтетического алмаза или BN_{cf} . Отсюда, чем ниже коэффициент вариации f , тем выше, при прочих равных условиях, работоспособность инструмента, изготовленного из этого порошка. Наличие в порошке отдельных зерен, резко повышающих значение

средней разрушающей нагрузки P , не означает повышение качества порошка, а только приводит к искажению данной оценки. В связи с этим, при определении средней разрушающей нагрузки, не учитываются результаты, значения которых превышают среднее значение разрушаемости более чем в два раза. Как правило, это в какой-то степени согласуется с положением математической статистики, означающим, что при определении средней величины отдельные значения ряда, резко отличающиеся от среднего значения (на величину 2σ - 3σ), считаются не принадлежащими к этому ряду и при определении средней величины отбрасываются. Учитывая важность такой характеристики, как неоднородность зерна по значению разрушающей его нагрузки, иногда бывает целесообразным построение гистограммы, наглядно отражающей процентное соотношение числа разрушившихся зерен в зависимости от величины нагрузки.

С целью снижения трудоемкости иногда прочность зерен порошка оценивают по отношению числа разрушившихся к общему числу испытанных зерен каждой фракции при заданной нагрузке. Величину такой нагрузки выбирают с учетом данных, полученных при определении средней разрушающей зерно нагрузки для данной марки порошка и соответствующей фракции.

Динамические методы

Вибрационный метод, применяемый фирмой "Де-Бирс", осуществляется на приборе "Friftester". Для испытания пробу порошка (2 карата) помещают в узкий стальной цилиндрический сосуд со свободно перемещающимся вдоль оси стальным шариком. Сосуд плотно закрывается стальной пробкой и закрепляется в горизонтальном положении в специальной установке, которая сообщает ему вибрационные колебания вдоль оси – 2400 колебаний в минуту.

После такой обработки в течение определенного времени, измеряемого несколькими десятками секунд, путем рассева и взвешивания определяют процент зерен, сохранивших свой первоначальный размер, которым характеризуется прочность порошка.

Метод, применяемый японской фирмой "Комацу", отличается от метода фирмы "Де-Бирс" тем, что испытанию подвергается ряд единичных зерен. К каждому зерну прилагается однократная заданная ударная нагрузка. В этом методе зерно помещают на наковальню, на которую с определенной высоты падает молоток, посаженный на конце рычага, свободно врачающегося вокруг оси. Показателем прочности зерен порошка по этому методу является отношение числа неразрушенных к общему числу испытанных зерен в процентах.

Для алмазных порошков согласно ГОСТ 9206-80 применяют как статические, так и динамические методы определения прочностных характеристик зерен. Метод определения показателя статической прочности шлифпорошков из синтетических алмазов заключается в определении значения статической нагрузки, разрушающей алмазные зерна, помещаемые между двумя параллельными пластинами. Обойму с отобранными зернами какой-либо зернистости устанавливают на столе прибора так, чтобы зерно, лежащее на нижней пластине, находилось в поле зрения микроскопа. Включают механизм нагружения и наблюдают в микроскоп момент разрушения зерна. Разрушенным считают зерно, в котором неразрушенная часть составляет менее половины его первоначального размера. Если зерно разрушено не полностью, повторно включают механизм нагружения для окончательного разрушения зерна.

Метод определения показателя динамической прочности алмазных шлифпорошков заключается в нанесении повторяющихся ударов стального шарика по навеске порошка, помещаемого в специальную капсулу. Испытанию подвергают пробы каждой зернистости.

Установка для испытания шлифпорошков на динамическую прочность – ВАЭ89 – имеет следующие характеристики:

- внутренние размеры капсулы: диаметр – $(12,6 \pm 0,02)$ мм; длина – $(19,0 \pm 0,02)$ мм;
- диаметр шарика – $(7,9 \pm 0,01)$ мм;
- количество капсул, устанавливаемых одновременно – 1-6;
- амплитуда возвратно-поступательной капсулы – $(9,0 \pm 0,2)$ мм;
- частота сотрясений – (2400 ± 15) мин⁻¹;
- твердость деталей капсулы – 62...64 HRC.

Перед проведением контроля собирают набор для рассева, состоящий из поддона, крышки и сита, необходимого для отсея основной фракции контролируемой зернистости алмазного порошка. От пробы контролируемого порошка отбирают навеску $(30 \pm 0,2)$ карата, помещают на сито, закрывают крышкой и проводят рассев в течение $(15 \pm 0,25)$ мин. От порошка, оставшегося на сите, отбирают 3 навески массой до $(2 \pm 0,2)$ карат. Каждую навеску помещают в капсулу установки. Затем туда же помещают стальной шарик массой 2,025-2,045 г и закрывают крышкой. Подготовленные капсулы помещают в установку. На блоке управления установки задают количество циклов для разрушения 50% навески по массе. Количество циклов подбирают, осно-

ываясь на предшествующей практике испытания зерна, синтезированного по данной технологии. Включают установку и после заданного количества циклов установку отключают. Капсулы освобождают из установки и проводят рассев порошка в течение $(3,0 \pm 0,1)$ мин. Порошок, оставшийся на сите, взвешивают и определяют его процентное содержание от исходной навески. Определяют среднеарифметическое значение процентного содержания оставшихся на сите зерен после 3-х параллельных испытаний навесок. Если после испытания масса оставшихся зерен не составляет $(50 \pm 3)\%$ от начальной, то необходимо определить число циклов, обеспечивающих получение остатка 50% по табл.4.15.

Таблица 4.15.
Поправочный коэффициент К для расчета числа циклов

Остаток, %	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
20	0,423	0,424	0,425	0,427	0,428	0,429	0,431	0,432	0,434	0,435
21	0,436	0,438	0,439	0,440	0,442	0,443	0,445	0,446	0,447	0,44
22	0,450	0,452	0,453	0,454	0,456	0,457	0,459	0,460	0,462	0,463
23	0,464	0,466	0,467	0,469	0,470	0,471	0,473	0,474	0,476	0,477
24	0,479	0,480	0,482	0,483	0,484	0,486	0,487	0,489	0,490	0,492
25	0,493	0,495	0,496	0,498	0,499	0,501	0,502	0,504	0,505	0,507
26	0,508	0,510	0,511	0,513	0,514	0,516	0,517	0,519	0,520	0,522
27	0,523	0,525	0,526	0,528	0,529	0,531	0,532	0,534	0,535	0,537
28	0,539	0,540	0,542	0,543	0,545	0,546	0,548	0,550	0,551	0,553
29	0,554	0,556	0,557	0,559	0,561	0,562	0,564	0,565	0,567	0,569
30	0,570	0,572	0,574	0,575	0,577	0,578	0,580	0,582	0,583	0,585
31	0,587	0,588	0,590	0,592	0,593	0,595	0,597	0,598	0,600	0,602
32	0,603	0,605	0,607	0,609	0,610	0,612	0,614	0,615	0,617	0,619
33	0,621	0,622	0,624	0,626	0,628	0,629	0,631	0,633	0,635	0,636
34	0,638	0,640	0,642	0,644	0,645	0,647	0,649	0,651	0,653	0,654
35	0,656	0,658	0,660	0,662	0,664	0,665	0,667	0,669	0,671	0,673
36	0,675	0,677	0,678	0,680	0,682	0,684	0,686	0,688	0,690	0,692
37	0,694	0,696	0,698	0,700	0,701	0,703	0,705	0,707	0,709	0,711
38	0,713	0,715	0,717	0,719	0,721	0,723	0,725	0,727	0,729	0,731
39	0,733	0,735	0,737	0,739	0,741	0,744	0,746	0,748	0,750	0,752
40	0,754	0,756	0,758	0,760	0,762	0,764	0,767	0,769	0,771	0,773
41	0,775	0,777	0,779	0,782	0,784	0,786	0,788	0,790	0,793	0,795
42	0,797	0,799	0,801	0,804	0,806	0,808	0,810	0,813	0,815	0,817
43	0,820	0,822	0,824	0,826	0,829	0,831	0,833	0,836	0,838	0,840
44	0,843	0,845	0,848	0,850	0,852	0,855	0,857	0,860	0,862	0,864
45	0,867	0,869	0,872	0,874	0,877	0,879	0,882	0,884	0,887	0,889
46	0,892	0,894	0,897	0,899	0,902	0,904	0,907	0,910	0,912	0,915
47	0,917	0,920	0,923	0,925	0,928	0,931	0,933	0,936	0,939	0,941
48	0,944	0,947	0,949	0,952	0,955	0,958	0,960	0,963	0,966	0,969
49	0,971	0,974	0,977	0,980	0,983	0,986	0,988	0,991	0,994	0,997
50	1,000	1,003	1,006	1,009	1,012	1,015	1,018	1,021	1,024	1,027

51	1,030	1,033	1,036	1,039	1,042	1,045	1,048	1,051	1,054	1,057
52	1,060	1,063	1,067	1,070	1,073	1,076	1,079	1,083	1,086	1,089
53	1,092	1,096	1,099	1,102	1,105	1,109	1,112	1,115	1,119	1,122
54	1,126	1,129	1,132	1,136	1,139	1,143	1,146	1,150	1,153	1,157
55	1,160	1,164	1,167	1,171	1,174	1,178	1,182	1,185	1,189	1,193
56	1,196	1,200	1,204	1,207	1,211	1,215	1,219	1,222	1,226	1,230
57	1,234	1,238	1,242	1,246	1,249	1,253	1,257	1,261	1,265	1,269
58	1,273	1,277	1,281	1,285	1,290	1,294	1,298	1,302	1,306	1,310
59	1,314	1,319	1,323	1,327	1,331	1,336	1,340	1,344	1,349	1,353
60	1,358	1,362	1,366	1,371	1,375	1,380	1,384	1,389	1,394	1,398
61	1,403	1,407	1,412	1,417	1,421	1,426	1,431	1,436	1,440	1,445
62	1,450	1,455	1,460	1,465	1,470	1,475	1,480	1,485	1,490	1,495
63	1,500	1,505	1,510	1,515	1,521	1,526	1,531	1,536	1,542	1,547
64	1,552	1,558	1,563	1,569	1,574	1,580	1,585	1,591	1,596	1,602
65	1,608	1,613	1,619	1,625	1,631	1,637	1,642	1,648	1,654	1,660
66	1,666	1,672	1,678	1,684	1,690	1,697	1,703	1,709	1,715	1,722
67	1,728	1,734	1,741	1,747	1,754	1,760	1,767	1,773	1,780	1,787
68	1,793	1,800	1,807	1,814	1,821	1,828	1,835	1,845	1,849	1,856
69	1,863	1,870	1,877	1,885	1,892	1,899	1,907	1,914	1,922	1,929
70	1,937	1,944	1,952	1,960	1,968	1,976	1,982	1,991	1,999	2,007
71	2,016	2,024	2,032	2,040	2,049	2,057	2,065	2,074	2,082	2,091
72	2,100	2,108	2,117	2,126	2,135	2,144	2,153	2,162	2,171	2,180
73	2,190	2,199	2,209	2,218	2,228	2,237	2,247	2,257	2,267	2,276
74	2,286	2,297	2,307	2,317	2,327	2,338	2,348	2,359	2,369	2,380
75	2,391	2,401	2,412	2,423	2,434	2,446	2,457	2,468	2,480	2,491
76	2,503	2,515	2,526	2,538	2,550	2,562	2,575	2,587	2,599	2,612
77	2,625	2,637	2,650	2,663	2,676	2,689	2,703	2,716	2,729	2,743
78	2,757	2,771	2,785	2,799	2,813	2,827	2,842	2,856	2,871	2,886
79	2,901	2,916	2,931	2,947	2,962	2,978	2,994	3,010	3,026	3,043

Пример. Остаток после выполнения 2000 циклов составляет 58,2%. По таблице 4.15 находим, что для остатка 58,2% поправочный коэффициент составляет 1,281 (графа 58 по вертикали и 0,2 по горизонтали). Умножая количество циклов на коэффициент получаем требуемое количество циклов и определяем остаток. Если остаток составляет $(50 \pm 3)\%$, то испытания прекращают и определяют показатель динамической прочности.

Показатель динамической прочности алмазного порошка (F) определяют по формуле:

$$F = \frac{NK}{C} \quad (4.33)$$

где N – уточненное количество циклов; K – поправочный коэффициент, определяемый по таблице в зависимости от процента неразрушившихся зерен; C – условный коэффициент, характеризующий параметры установки.

Показатели прочности при статическом и динамическом испытаниях порошков различных марок алмаза приведена в таблицах 4.16 и 4.17.

Таблица 4.16.
Показатели прочности при статическом сжатии

Зернистость	Показатель прочности при статическом сжатии, Н, не менее, Для порошков марок							
	AC2	AC4	AC6	AC15	AC20	AC32	AC50	AC65
Широкий диапазон зернистости								
2500/1600	-	-	-	-	-	-	-	-
1600/1000	-	-	-	-	-	-	-	-
1000/630	-	-	-	-	-	-	-	-
630/400	-	-	-	-	-	-	-	-
400/250	-	-	-	22,6	-	-	-	-
250/160	-	-	8,5	16,2	-	-	-	-
160/100	2,0	4,5	6,2	11,9	-	-	-	-
100/63	1,7	3,2	4,6	9,2	-	-	-	-
63/40	1,5	3,0	3,9	7,1	-	-	-	-
Узкий диапазон зернистости								
2500/2000	-	-	-	-	-	-	-	-
2000/1600	-	-	-	-	-	-	-	-
1600/1250	-	-	-	-	-	-	-	-
1250/1000	-	-	-	-	-	-	-	-
1000/800	-	-	-	-	-	-	-	-
800/630	-	-	-	-	-	-	115,0	149,0
630/500	-	-	-	32,3	-	71,2	98,0	127,0
500/400	-	-	-	29,2	39,2	58,3	79,0	103,0
400/315	-	-	-	24,8	33,3	49,6	68,0	88,0
315/250	-	-	-	20,5	27,4	41,0	56,0	73,0
250/200	-	-	9,2	17,3	23,5	34,5	48,0	64,0
200/160	-	6,0	8,0	15,1	20,6	31,2	43,0	56,0
160/125	2,2	5,0	6,8	13,0	17,6	25,9	36,0	47,0
125/100	2,0	4,1	5,8	10,8	14,7	21,6	30,0	39,0
100/80	1,8	3,6	4,9	9,7	13,2	18,4	25,0	32,0
80/63	1,7	2,9	4,4	8,6	11,8	16,2	22,1	29,0
63/50	1,6	2,6	4,1	7,6	10,3	14,0	19,6	25,0
50/40	1,5	2,5	3,8	6,5	8,8	12,3	17,6	-

	для порошков марок							
	AC80	AC100	AC125	AC160	APB1	APK4	APC3	APC4
Широкий диапазон зернистости								
2500/1600	-	-	-	-	-	882,0	-	-
1600/1000	-	-	-	-	-	637,0	-	-
1000/630	-	-	-	-	-	343,0	-	-
630/400	-	-	-	-	-	167,0	-	-
400/250	-	-	-	-	-	54,0	-	-
250/160	-	-	-	-	-	29,0	-	-
160/100	-	-	-	-	-	16,7	-	-
100/63	-	-	-	-	-	8,8	-	-
63/40	-	-	-	-	-	3,9	-	-
Узкий диапазон зернистости								
2500/2000	-	-	-	-	588,0	980,0	1176,0	-
2000/1600	-	-	-	-	392,0	784,0	931,0	1160,0
1600/1250	-	-	-	-	235,0	510,0	588,0	735,0
1250/1000	-	-	-	-	137,0	451,0	392,0	500,0
1000/800	-	-	-	-	88,0	367,0	274,0	350,0
800/630	184,0	230,0	287,0	368,0	59,0	245,0	152,0	190,0
630/500	157,0	196,0	245,0	313,0	41,0	157,0	113,0	145,0
500/400	127,0	159,0	198,0	254,0	29,0	113,0	78,0	-
400/315	109,0	136,0	170,0	217,0	20,0	73,0	64,0	-
315/250	89,0	112,0	140,0	179,0	14,7	49,0	39,0	-
250/200	78,0	98,0	123,0	157,0	9,8	34,0	29,0	-
200/160	69,0	86,0	107,0	137,0	7,8	24,0	22,5	-
160/125	58,0	72,0	90,0	115,0	6,4	20,6	16,7	-
125/100	48,0	60,0	75,0	98,0	5,4	14,7	11,8	-
100/80	40,0	50,0	-	-	4,7	9,8	8,8	-
80/63	-	-	-	-	3,9	7,8	5,9	-
63/50	-	-	-	-	3,4	5,0	3,9	-
50/40	-	-	-	-	2,9	2,9	2,9	-

Для порошка из BN_{cf} , также как и для алмазных порошков, применяют как статические, так и динамические методы определения процентных характеристик зерен.

Для зерен эльбора разрушимость при определенной постоянной нагрузке (статический метод), согласно ОСТ2 МТ79-2-88, должна соответствовать требованиям, указанным в табл.4.18.

Таблица 4.17.
Показатели прочности при динамическом испытании

Зернистость	Показатель динамической прочности порошка, не менее, для марки					
	AC50	AC65	AC80	AC100	AC125	AC160
630/500	10	15	20	25	30	35
500/400	20	25	30	40	45	50
400/315	30	40	50	60	65	70
315/250	40	50	60	70	80	90
250/200	50	65	75	80	90	100
200/160	85	100	110	120	130	140
160/125	125	150	160	175	185	200
125/100	200	-	-	-	-	-

Сущность метода заключается в определении разрушаемости зерен эльбора под действием заданной постоянной нагрузки. Испытанию подвергают зерна основной фракции в количестве не менее 50 шт. С помощью специального прибора каждое зерно плавно нагружают до постоянной нагрузки, численное значение которой регламентировано (см.табл.4.18). При этом фиксируют, произошло или нет разрушение зерна. Здесь разрушенным принято считать зерно, если оно под нагрузкой распалось на 3 и более частей.

Количественно разрушаемость определяют по формуле:

$$P = \frac{n}{50} \cdot 100 \quad (4.34)$$

где n — количество зерен эльбора, которые разрушились под действием постоянной данной нагрузки.

Допускается расхождение между результатами параллельных определений $\pm 5\%$.

Другой метод оценки механической прочности зерна эльбора заключается в следующем. Количественная оценка разрушаемости зерна состоит в определении неизмененной массовой доли материала, подвергшегося разрушению между двумя плоскопараллельными стальными поверхностями при соосном вращении одной относительно другой и при нормированных осевой нагрузке и числе оборотов.

Диаметр стального стержня, образующего своей нижней частью одну из плоскопараллельных поверхностей, равен $(30,0 \pm 0,1)$ мм, его масса равна (1000 ± 5) г. Испытанию подвергают основ-

Таблица 4.18.

Прочностные характеристики зерен эльбора при статическом методе испытания

Зернистость	Величина постоянной нагрузки, Н, при которой механическая прочность (разрушаемость) зерна эльбора должна быть для марок		
	ЛО, в пределах (30-50)%	ЛП, в пределах (30-50)%	ЛКВ, не более 28%
630/500	-	-	-
500/400	-	-	-
400/315	-	-	-
315/250	-	-	6,6
250/200	3,0	6,1	6,1
200/160	2,9	5,1	5,1
160/125	2,7	4,3	4,3
125/100	2,4	3,7	3,7
100/80	2,2	3,1	3,1
80/63	2,0	2,8	2,8
63/50	1,8	2,4	2,4

ную фракцию каждой зернистости из 315/250 - 63/50. Для этого навеску испытуемого зерна помещают под стержень и с помощью рукоятки производят 10 оборотов со скоростью 0,5-1,0 об/с. Здесь осевая нагрузка должна соответствовать массе стального стержня, т.е. быть равной 9,81 Н. После выполнения необходимо-

Таблица 4.19.

Критерии оценки механической прочности зерна эльбора при динамическом испытании

Зернистость	Значение п, %, не менее для зерна эльбора марок		
	ЛО	ЛП	ЛКВ
315/200	-	-	76
250/200	25	50	70
200/160	30	55	73
160/125	35	60	76
125/100	40	65	79
100/80	45	70	82
80/63	55	75	85
63/50	65	80	88

го числа оборотов, зерно извлекают из устройства и рассеивают на соответствующем сите в течение 25-30 с. Начальная масса навески перед началом испытания: для шлифзерна 315/250-200/160 равна $(200,0 \pm 0,5)$ мг, а для шлифпорошков 160/125- 63/50- $(100,0 \pm 0,5)$ мг.

Механическую прочность в каждом определении оценивают по значению n , вычисленному по формуле:

$$n = \frac{m}{m_n} 100\% \quad (4.35)$$

где m_n – масса навески; m – масса порошка, задержавшегося на сите.

В зависимости от значения n зерно классифицируют как соответствующее одной из марок – АО, АП, АКВ (см.табл.4.19).

4.3. Методы получения и механизм образования графитоподобного нитрида бора

В данном разделе представлены методы, которые уже были реализованы или являются перспективными для реализации в промышленном производстве порошкообразного BN_r .

4.3.1. Карботермическое восстановление борной кислоты

Начало исследований карботермического метода относится к двадцатым годам XX-го столетия. Тогда Штелер и Эльберт получили BN_r из оксида бора в смеси с сахарным углем при соотношении 12:11 частей по массе в атмосфере азота. Азотируя эту смесь при атмосферном давлении при 1500-2320К им удалось добиться выхода BN_r равного 26,6%. Повышенное давление азота в зоне реакции до 70 атмосфер при 1870К они получили BN_r с выходом 85,8%.

Исследования этого процесса в России было проведено спустя сорок лет В.М.Слепцовым и Г.В.Самсоновым. Для азотирования они использовали спек, полученный после дегидратации смеси борной кислоты с сажей (техническим углеродом). Первые исследования показали, что из шихты стехиометрического состава (71% H_3BO_3 и 29% сажи) получается BN_r , сильно загрязненный углеродом. Дальнейшие опыты проводились уже с избытком борной кислоты относительно стехиометрии. Исходя из результатов, приведенных на рис.4.5 и 4.6, видно, что для 3-х часового азоти-

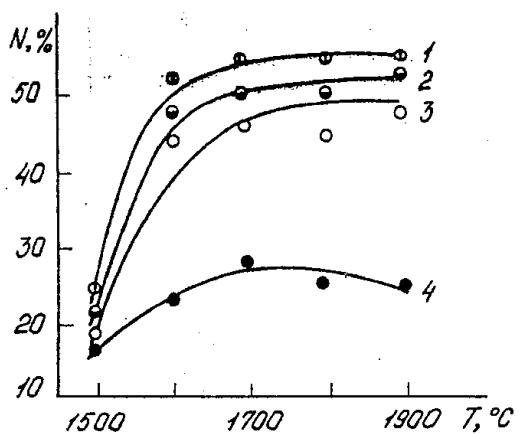


Рис.4.5. Зависимость содержания азота от температуры 3-х часовой термообработки спеков оксида бора с техническим углеродом при содержании последнего: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 25% по массе.

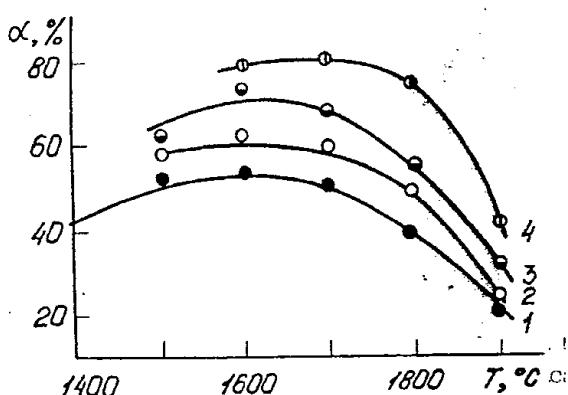


Рис.4.6. Зависимость выхода нитрида бора от температуры азотирования продолжительность – 3 часа) и содержания технического углерода в исходной шихте: 1 – 10; 2 – 15; 3 – 20; 4 – 25% по массе.

рования оптимальная температура составляет 1700 °C, а оптимальное содержание сажи в исходной шихте – 15% по массе. При этих режимах образуется BN_r , по составу близкий к стехиометрическому, с выходом 60-70%.

Увеличение числа стадий азотирования до 2-х позволило этим же исследователям при температуре 1700-1800° С несколько увеличить выход BN_r и содержание в нем азота.

В некоторых работах предлагается получать BN_r азотированием шихты, состоящей из оксида бора, сажи и катализатора. В качестве катализатора предполагалось использовать переходные, редкоземельные, щелочные металлы или соединения этих металлов, как, например, бораты, оксиды, карбонаты, нитриды, нитраты, а также смеси этих металлов и их соединения.

После азотирования при 1460-1870К продукт необходимо обрабатывать кислотой. Наилучшие результаты получены при азотировании шихты, состоящей из 63,5% борного ангидрида, 26,5% сажи и 10% двуокиси марганца. При 1770К выход нитрида бора составил 67,5%.

Подробное исследование процесса карботермического синтеза BN_r было проведено С.Н.Пикаловым в 1984 г. Эти исследования носили комплексный характер и включали в себя термодинамический анализ системы B-O-C-N, кинетику, инструментальные и химические методы изучения промежуточных и конечных стадий процесса.

В результате термодинамического анализа системы B-O-C-N при использовании в качестве борсодержащих материалов оксида и карбида бора, было показано, что при оптимальном соотношении $B_2O_3/C = 3,17$ максимальный выход BN_r составляет 61% в интервале температур 2070-2550К и нормальном давлении. Установлено, что при восстановлении оксида бора углеродом первоначально, при 1000К, образуется карбид бора, а элементарный бор – только при температуре выше 2200К при взаимодействии карбида бора с оксидом бора, находящимся в газовой фазе. В случае, когда исходными компонентами шихты являются карбид и оксид бора, их оптимальное соотношение $B_2O_3/B_4C = 0,42-1,15$. В этом случае, при температуре 1500-2200К, выход по бору может достигать 100%.

Кинетические исследования показали, что при восстановлении оксида бора техническим углеродом образуется карбид бора состава B_4C , при этом зависимость степени образования карбида бора от температуры и длительности процесса аппроксимируется уравнением:

$$\alpha = 1 - \left[1 - K_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \tau(1-n) \right]^{1/(1/n)} \quad (4.36)$$

где $K_0 = 3,05 \cdot 10^8 \cdot c^{-1}$; $E = 400$ кДж/моль; $n = 1,35$.

Выход карбида бора, близкий к расчетному, достигается при 1770-1870К.

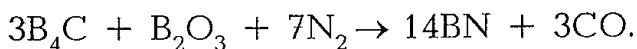
Степень азотирования карбида бора описывается уравнением того же вида, что и кинетика восстановления оксида бора техническим углеродом со следующими значениями коэффициентов: $K_0 = 8,33 \cdot 10^6 \cdot c^{-1}$; $E = 350$ кДж/моль; $n = 1,8$.

По результатам электронномикроскопических исследований азотированных кристаллов карбида бора установлено, что конгломераты BN_r точно сохраняют форму исходных кристаллов. Это говорит о локализации процесса азотирования на поверхности кристаллов карбида бора.

Таким образом было показано, что механизм образования BN_r из борной кислоты и сажи включает в себя следующие основные стадии:

- дегидратацию борной кислоты до B_2O_3 :
$$2H_3BO_3 \Leftrightarrow B_2O_3 + 3H_2O \uparrow;$$
- восстановление B_2O_3 углеродом до карбида бора:
$$2B_2O_3 + 7C \Leftrightarrow B_4C + 6CO;$$

— азотирование карбида бора до образования карбонитрида бора состава BNC_x , где $x=0,2-0,25$, с последующим его азотированием в присутствии паров оксида бора:



Считается, что лимитирующей стадией данного процесса является внешняя диффузия азота к поверхности кристаллов карбида бора, которая, в основном, будет определяться газопроницаемостью шихты и продуктов реакции.

При изучении кинетики азотирования карбида бора в присутствии оксида бора при 1970-2070К установлено оптимальное соотношение $B_4C/B_2O_3 = 0,75$. Изменение этого соотношения в сторону увеличения приведет к загрязнению BN_r карбидом бора, в сторону уменьшения — к снижению выхода BN_r .

Технологические параметры процесса получения BN_r оказывают влияние на степень совершенства его структуры.

На рис.4.7 представлена зависимость параметра "C" кристаллической решетки BN_r от температуры последней стадии его получения. Как следует из этой зависимости, увеличение температуры за 2000К приводит к росту параметра "C". До этой температуры значение "C" практически не изменяется.

Величина параметра "a" решетки BN_r во всём интервале температур остается постоянной, равной 0,2504 нм.

Увеличение только параметра "C" можно объяснить наличием слабой вандерваальсовой связи между слоями в кристаллической

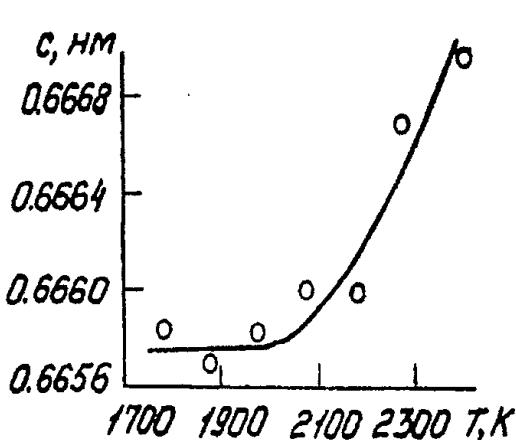


Рис.4.7. Зависимость параметра "C" кристаллической решетки BN_r от температуры азотирования.

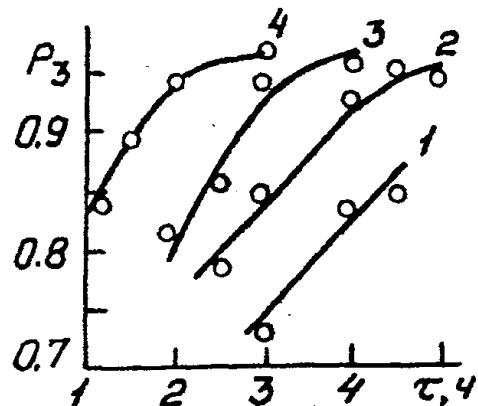
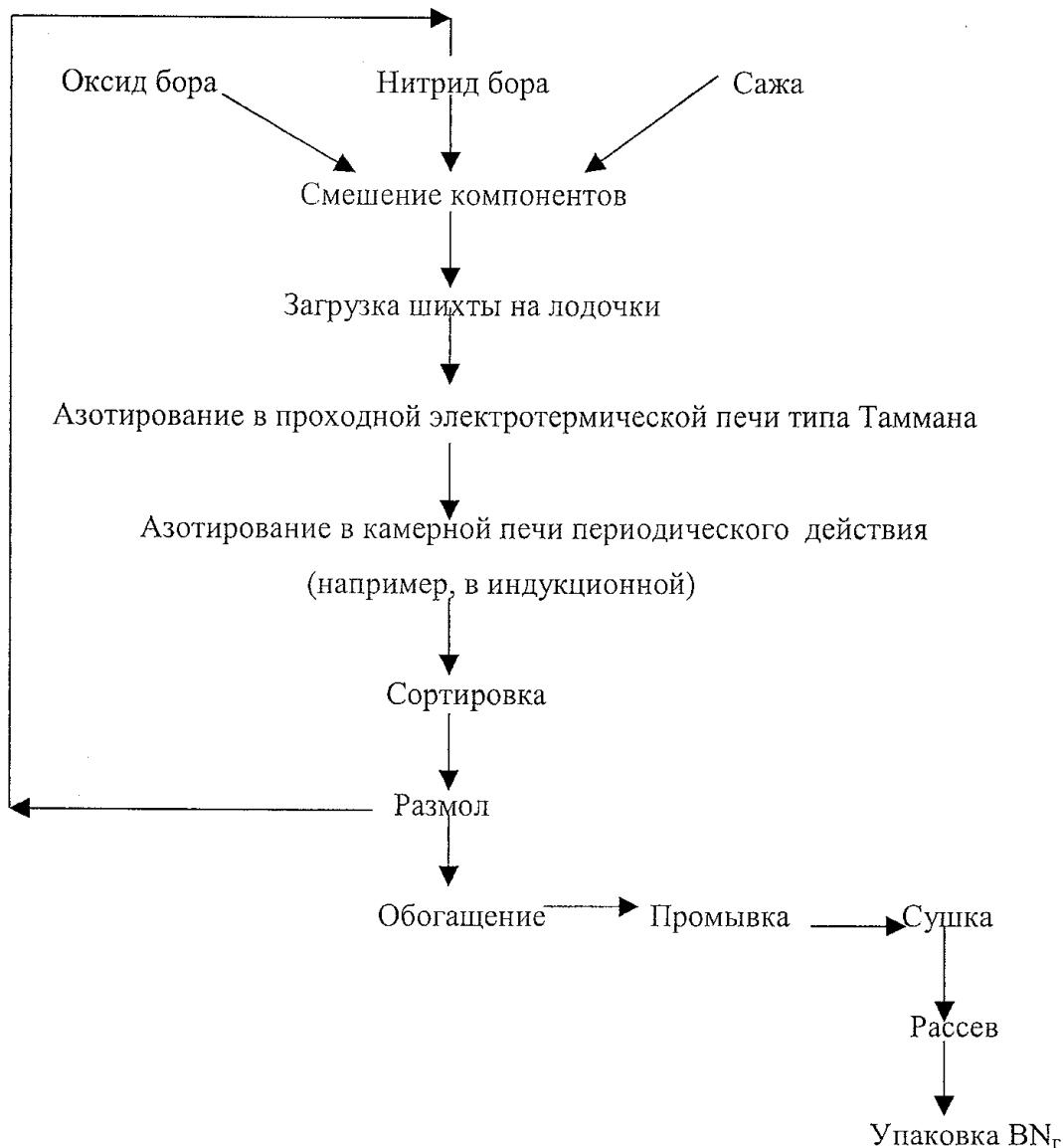


Рис.4.8. Зависимость степени трёхмерной упорядоченности кристаллической структуры BN_r от длительности азотирования t при температуре 1870 (1), 1970 (2), 2070 (3), 2170К (4).

решетке BN_r по сравнению с сильной ковалентной sp^2 -связью между атомами в пределах одного слоя. Согласно термодинамическим расчетам, при $T > 2450$ К начинается диссоциация BN_r . Вероятно, увеличение параметра "С" при температуре более 2000К отражает явления предшествующие диссоциации BN_r .

Наряду с параметром "С", важнейшей характеристикой совершенства структуры BN_r является степень ее трехмерной упорядоченности — P_3 . Из представленной на рис.4.8 зависимости P_3 от температуры и длительности последней стадии карбонтермического процесса видно, что степень трехмерной упорядоченности может изменяться в пределах от 0,8 до 1,0.

В качестве примера реализации технологии BN_r , основанной на карбонтермическом методе, можно рассмотреть следующую схему:



Здесь шихту, состоящую из 68,4% оксида бора, 21,6% технического углерода и 10,0% BN_r, смешивают в шаровой мельнице в течение 6 часов. Добавление в исходную шихту 10% нитрида бора обеспечивает улучшенную газопроницаемость шихты и полупродуктов синтеза. Первую стадию термообработки шихты проводят в проходной электротермической печи при температуре 1820-1870 К в течение 1,2-1,4 часа, в токе азота — 3,5 м³/час. На этой стадии предварительно спрессованная шихта находится на графитовой лодочке в количестве 4,5 кг. В этом случае образование BN_r лимитируется азотированием в режиме диффузии азота через слой шихты к реакционной поверхности раздела. Поэтому на первой стадии преимущественно протекает процесс восстановления оксида бора углеродом до карбида бора.

Вторую стадию термообработки проводят в реакторе, в котором обеспечивается принудительная фильтрация азота через слой шихты, что обеспечивает эффективное азотирование карбида бора до BN_r. Полупродукт, полученный после первой стадии, дробят до кусков размером 30-50 мм. Азотирование проводят по следующему режиму:

- скорость нагрева шихты — 40 К/мин;
- температура азотирования — 1970-2070К;
- расход азота: при нагреве — 0,2 м³/час;
при азотировании — 3,5 м³/час.

Продолжительность азотирования на второй стадии оценивают по прекращению газовыделения из печи и она составляет примерно 3 часа. Синтезированный BN_r измельчают в шаровой мельнице и очищают от остатка оксида бора растворением последнего в воде при температуре 350-360К в течение одного часа. Соотношение исходного BN_r и воды равно 1:5. Пульпу помешают на вакуум-фильтр, где BN_r отфильтровывается и промывается водой. Обогащенный нитрид бора сушат при 390-400К в течение 10 часов. Сухой BN_r пропускают через сито, проводят анализ на соответствие требованиям заказа и упаковывают в герметичную тару.

Представленная технология характеризуется средней, по двум стадиям, производительностью электротермических печей, отнесенной к единице их реакционного объема, равной 19,7 кг/час·м³.

Конечный продукт содержит 99,1% основного вещества. Основными примесями являются оксид бора — 0,1% и углерод — 0,1%. Параметр решетки "С" BN_r равен 0,6660 нм; степень трехмерной упорядоченности $P_3 = 0,98-0,99$; полная удельная поверхность порошка BN_r — 6000-3000 м²/кг; насыпная масса — 450-500 кг/м³.

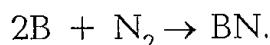
составляет 97%. Конечный продукт, полученный этим методом, содержит 98,7% BN_r ; 0,1% B_2O_3 ; 0,05% $\text{B}_{\text{св}}$. В отличие от карботермического, BN_r — нитрид бора, полученный азотированием бора, не содержит примеси карбида бора и имеет большую удельную поверхность — 7000-8000 м²/кг. Кроме того, такой BN_r имеет несколько увеличенный параметр кристаллической решетки "С" = 0,667 нм, что говорит о ее дефектности.

Однако широкого промышленного распространения этот метод не получил из-за высокой стоимости аморфного бора.

Позднее был проведен термодинамический анализ возможности получения BN_r в режиме СВС из более доступного, чем аморфный бор, оксида бора. В результате были определены условия, при которых в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Mg-N}_2$ возможно образование только целевого продукта и оксида магния. СВС в этой системе протекает в две стадии: первоначально происходит восстановление оксида бора магнием до бора:



а затем азотирование бора:



Экспериментальное исследование процесса получения BN_r методом СВС из оксида бора, а также его опытно-промышленная реализация были проведены С.Н.Пикаловым и его сотрудниками в 1981 году. Этими же исследователями был предложен следующий механизм образования BN_r в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Mg-N}$ в режиме СВС:

- плавление оксида и магния под действием тепла, инициирующего тепловой импульс;
- магнитермическое восстановление оксида бора до бора с образованием оксида магния;
- внешняя диффузия азота к бору;
- внутренняя диффузия азота в зоне реакции образования BN_r .

Лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия азота, определяемая газопроницаемостью продуктов реакции восстановления. С целью повышения газопроницаемости шихты было предложено вводить в состав исходной шихты некоторое количество целевого продукта — BN_r . Кроме оксида магния, в процессе образуется такие примеси как бориды и бораты магния. С целью снижения количества примесей была проведена оптимизация процесса СВС BN_r . В результате было показано, что оптимальными следует считать следующие условия синтеза: давление азота в реакторе — 7,2 МПа; соотношение $\text{Mg:B}_2\text{O}_3$ в ис-

ходной шихте — 0,8; дисперсность порошка магния — 0...160 мкм; дисперсность порошка оксида бора — более 180 мкм; содержание BN_r в исходной шихте — 10%; начальная плотность шихты — 700 кг/м³. Максимальная температура в зоне реакции достигает 2220К. Скорость перемещения фронта реакции от точки инициирования по объему шихты составляет $2 \cdot 10^{-3}$ м/с.

Как уже отмечалось ранее, продукт СВС при стехиометрическом соотношении исходных реагентов содержит BN_r, оксид магния и бориды магния, а при избытке оксида бора в шихте образуется также борат магния 3MgO·B₂O₃. Общее количество примесей более чем в три раза превышает массу синтезированного BN_r, что требует значительных затрат на химическое обогащение и утилизацию отходов.

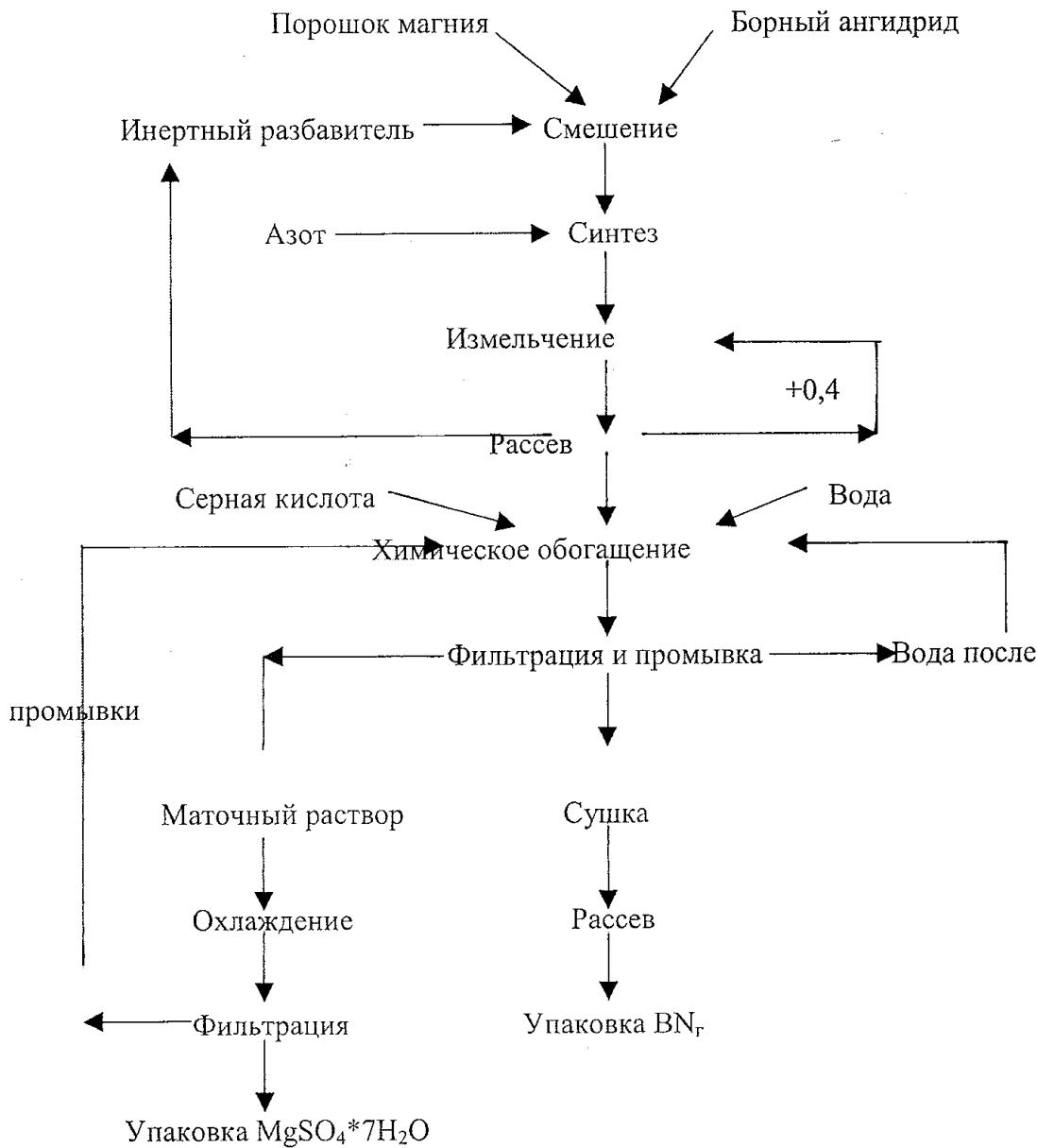
Обогащение проводят обработкой продуктов синтеза в 10% об. растворе соляной кислоты при соотношении Т:Ж = 1:25 в течение 2,5 часов. Общее время обработки обусловлено наиболее продолжительным растворением бората магния. Отработанные растворы содержат до 13,1% сульфата магния, 1,5% борной кислоты и 1,1% об. серной кислоты.

Технологическая схема производства BN_r методом СВС из оксида бора представлена на странице 259.

Данная схема была реализована на опытно-промышленном участке на Запорожского абразивного комбината. Участок состоял из отделения подготовки шихты, в котором находилось оборудование для смешения исходных компонентов, отделение синтеза с двумя промышленными реакторами СВС, с реакционным объемом по 20 дм³ каждый, и отделение химобогащения с контактным реактором объемом 0,7 м³ и вакуум-фильтром с площадью фильтрации 20 дм².

Компоненты шихты смешивали в барабане валкового смесителя в течение 4 часов и загружали на графитовую лодочку длиной 600 мм. Лодочку с шихтой помещали в реактор СВС, подключали к токовводам реактора термоинициирующую вольфрамовую спираль, приводили ее в соприкосновение с шихтой и герметизировали реактор. После вакуумирования реактора его заполняли азотом под давлением 9,81 МПа. Подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль инициировали начало синтеза BN_r. После окончания синтеза, которое характеризовалось прекращением роста давления азота в реакторе, последний охлаждали водой в течение 2-х часов. Далее разгерметизировали его и извлекали лодочку с продуктом синтеза.

Продукт синтеза вручную отделяли от остатков непрореагировавшей шихты и измельчали в шаровой мельнице в течение 3

Схема производства BN_r методом СВС

часов. Измельченный продукт просеивали через сито с размером ячеек 0,4 мм и подвергали химическому обогащению в 10 объемн.% растворе серной кислоты при $T=360\text{-}370\text{K}$ в течение 2,5 часов. При объеме раствора кислоты $0,620\text{ м}^3$ одноразовая загрузка продукта синтеза составляла 40,0 кг. По окончании обогащения BN_r отделяли от раствора на вакуум-фильтре, промывали водой и сушили при $T=390\text{-}440\text{K}$ в течение 12 часов.

Очевидно, что использование BN_r в качестве инертного разбавителя в процессе приготовления шихты не технологично, т.к.

значительно снижается общая производительность; в этом случае более 30% готового продукта необходимо возвратить с конечной операции в начальную стадию процесса. Поэтому, в описываемой технологии в качестве инертного разбавителя был использован измельченный полупродукт, полученный из реактора СВС. Предложенная технологическая схема предполагала замкнутый цикл использования раствора серной кислоты и воды после промывки на вакуум-фильтре готового продукта. Это обеспечивалось охлаждением маточного раствора и фильтрацией выпавшего в осадок сульфата магния. Обедненный маточный раствор направлялся на начальную стадию химического обогащения.

Полученный BN_r по химическому составу характеризовался содержанием основного вещества не менее 97,3%, оксида бора не более 0,1% и магния растворимого не более 0,5%. Кроме того, в отличие от карботермического BN_r, этот продукт не содержал углерода, а, следовательно, и карбида бора. Частицы BN_r, полученного СВС методом, в основном имеют размеры от 1 до 7 мкм.

4.3.3. Получение BN_r из борной кислоты и карбамида

В настоящее время один из наиболее перспективных методов промышленного получения BN_r основан на взаимодействии ортоборной кислоты и карбамида.

Впервые использовать борную кислоту и карбамид в качестве исходных компонентов синтеза BN_r предложил в 1869 году Дармштадт. Спустя почти столетие О'Коннор уточнил режимы и запатентовал способ получения нитрида бора.

В России изучением взаимодействия борной кислоты и карбамида с целью получения нитрида бора начали заниматься со второй половины 60-х годов. Всесторонние комплексные исследования, проведенные А.М.Германским и его сотрудниками во второй половине 80-х годов, включающие химические, ИК-спектральные, рентгенофазовые, термомассометрические, массспектрометрические методы анализов, позволили установить механизм взаимодействия ортоборной кислоты и карбамида, и последующего образования BN_r. Этот механизм включает в себя следующие основные стадии.

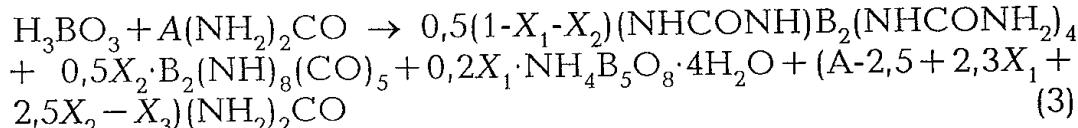
Первоначально, при нагреве смеси ортоборной кислоты и карбамида до 413-448К, протекают две параллельные реакции:

- образование пентабората аммония
- $$5\text{H}_3\text{BO}_3 + (\text{NH}_2)_2\text{CO} \rightarrow \text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \quad (1)$$
- образование линейных и далее циклических боразотных соединений



Примечание: Протекание реакции (1) впервые было обнаружено И.Г.Кузнецовой в более ранних исследованиях.

Количественно суммарный фазовый состав твердых продуктов реакций (1) и (2) – спека – может быть представлен как



где X_1 – мольная доля ортоборной кислоты в исходной шихте, которая образует пентаборат аммония; X_2 – мольная доля ортоборной кислоты в исходной шихте, которая образует NN'-би-карбонил 1-бора-2,4,6-триазолинкарбамидото; X_3 – потери карбамида с парами воды, моль; A – число молей карбамида на один моль ортоборной кислоты в исходной шихте; $(1-X_1-X_2)$ – мольная доля ортоборной кислоты в исходной шихте, которая образует (μ -карбамидато) тетракарбамидатодибората.

Численные значения коэффициентов X_1 , X_2 , X_3 , характеризующих количественный фазовый состав спека, могут быть определены через систему трех линейных уравнений, полученных в соответствии с законом постоянства числа атомов:

$$40,6X_1 - 17,0X_2 - 60,0X_3 = 1080\text{в}^{-1} - 7,8 - 60A$$

$$0X_1 + 14X_2 + 28X_3 = 28A - 10,8\text{а}\cdot\text{в}^{-1}$$

$$1,2X_1 + 0X_2 + 12X_3 = 12A - 10,8\text{с}\cdot\text{в}^{-1}$$

где в, а, с – содержание в спеке бора, азота и углерода, % по массе, соответственно.

Влияние технологических параметров на фазовый состав спека показано в табл.4.20. Установлено, что состав исходной шихты оказывает заметное влияние на остаточное содержание карбамида и на его потери.

Остаточное давление, при котором проводится термообработка шихты, однозначно определяет соотношение частей ортоборной кислоты, образовавших пентаборат аммония X_1 и боразотные соединения $(1-X_1)$. В этом случае, чем ниже остаточное давление, тем больше доля боразотных соединений в спеке. Такая закономерность может быть объяснена следующим. Известно, что снижение остаточного давления ускоряет ту реакцию, которая лимитирована отводом одного из газообразных продуктов реакции, в частности, паров воды с поверхности реагирующих между собой ортоборной кислоты и карбамида (внешнедиффузная область протекания реакции). В данном случае, это образование

Таблица 4.20.
Влияние технологических параметров на фазовый состав спека

NN обр.	Наименование и численное значение параметров	Результаты химического анализа, % по массе			Расчетный фазовый состав			
		Бор	Азот	Углерод	X ₁	X ₂	X ₃	Карбамид
					M	M	M	% по мас.
	Соотношение исходных компонентов по массе							
1	1:2,50	9,7	31,8	13,4	0,66	0,09	1,19	21,3
2	1:2,75	9,1	33,1	13,5	0,66	0,03	1,34	24,8
3	1:3,00	9,0	32,8	13,8	0,66	0,07	1,56	26,3
4	1:3,25	8,1	34,2	14,3	0,66	0,05	1,61	32,8
5	1:3,50	7,5	35,1	14,8	0,67	0,08	1,64	39,7
	Давление, Па							
6	10 ⁵	8,9	30,1	12,3	0,85	0,05	1,76	43,3
7	10 ⁴	9,2	31,0	12,9	0,76	0,08	1,75	34,1
8	5*10 ³	9,0	32,8	13,8	0,66	0,08	1,65	26,3

карбамидатодигидрооксибора, сопровождающееся выделением 1 моля воды на 1 моль вступившей в реакцию ортоборной кислоты, так как образование тетрабората аммония, предшествующего пентаборату аммония, по реакции:



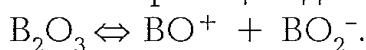
не влечет за собой образование свободной воды и, вероятно, характеризуется кинетической областью протекания.

С целью определения фазового состава спека введено понятие модуль нитридности $M_N = (1-X_1)/X_1$, определяемый отношением атомов бора, связанных с азотом в составе боразотных соединений, к бору, связанному с кислородом в составе боратов аммония.

Модуль нитридности спека предопределяет дальнейший механизм образования BN_r. Так, в случае высокого модуля нитридности ($M_N \geq 1$) при $T=1100\text{K}$ образуется твердый раствор типа замещения фрагментами CO атомов бора в нитриде бора (боронитрид карбонила). По мере снижения модуля нитридности, преимущественным становится образование твердого раствора кисло-

рода в нитриде бора (оксинитрид бора). Количество растворенного кислорода в BN_r возрастает с увеличением доли боратов аммония в спеке.

При высокотемпературной обработке ($T > 1800\text{K}$), оксинитрид бора и боронитрид карбонила разлагаются до турбостатного нитрида бора. Рост частиц BN_r, сопровождающийся уменьшением общей удельной поверхности порошка, происходит по механизму химической газотранспортной реакции с участием паров оксида бора. Предположительно, агентами, транспортирующими фрагменты -BN-, являются ионы, образовавшиеся в результате известной реакции диссоциации мономерных молекул



Вероятный ход химической газотранспортной реакции может быть представлен как газооксидный, включающий последовательные стадии образования и распада газообразных молекул оксинитрида бора. Диффузионный результирующий поток газотранспортных молекул определен разницей поверхностных энергий эпитаксиально растущих и питающих этот рост частиц.

Рост кристаллитов по оси "С" в процессе термообработки BN_r можно представить как результат диффузии базисных дислокаций, определяющих их границы, к поверхности частицы, которую они составляют. В этом случае движущей силой процесса роста кристаллитов является разность между предельной и текущей плотностями дислокаций. Степень роста кристаллитов $\alpha = L/L_n$, может быть описана формальными уравнениями:

$$\alpha^{-1} = 1 - (1 - \alpha^{-1}) \exp(-K\tau), \quad (4.37)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4.38)$$

где L , L_n — текущий и предельный размер кристаллитов перпендикулярно плоскости базиса; K — константа скорости роста кристаллитов; τ — время роста.

Значения логарифма предэкспоненциального множителя K_0 и кажущейся энергии активации E в уравнении (4.38) равны 12,5 и (299 ± 5) кДж/моль, в случае исходного оксинитрида бора, а также 12,8 и (314 ± 5) кДж/моль, в случае исходного боронитрида карбонила. Из этого видно, что наличие растворенного кислорода в структуре BN_r ускоряет диффузионные процессы, лимитирующие движение дислокаций в кристаллической решетке.

Сочетание размеров частиц BN_r и составляющих эти частицы кристаллитов обусловлено соотношением скоростей их роста. На скорость роста частиц BN_r оказывает влияние количество оксида

бора через парциальное давление его паров в ходе высокотемпературной прокалки. Скорость роста кристаллитов в объеме частицы зависит от количества растворенного в BN_r кислорода. В результате можно варьировать сочетания размеров частиц и кристаллитов по меньшей мере за счет двух факторов: 1 — модуля нитридности спека, от которого зависит количество растворенного кислорода в нитриде бора; 2 — количества оксида бора на стадии перекристаллизации.

На базе представленного механизма образования BN_r из ортоборной кислоты и карбамида можно провести анализ технологических стадий. С учетом характеристик известного термического оборудования, минимальное число технологических стадий термообработки равно двум, это:

- термообработка смеси ортоборной кислоты и карбамида при нормальном давлении или под вакуумом до 420К;
- термообработка спека в вертикальном термоградиентном реакторе непрерывного действия.

На стадии термообработки спека одним из основных условий, обеспечивающим структурные характеристики конечного продукта, является баланс реактора по оксиду бора. В реакторе непрерывного действия следует выделить две зоны, обусловленных агрегатным состоянием оксида бора и происходящим в них процессами (рис.4.9).

В зоне I происходит практически полная — при схеме загрузки (а), или частичная — при схеме загрузки (б), конденсация отходящих газов оксида бора, а также разложение спека. Рекомендуемый верхний уровень загрузки спека в зоне I соответствует температуре не менее 1000 К, и обусловлен необходимостью разложения выделяющегося из спека аммиака с целью упрощения схемы последующей очистки отходящих газов. Граница между зонами I и II в реакторе проходит на уровне, где температура соответствует ~1700К и обусловлена появлением парогазовой фазы оксида бора, необходимой для начала перекристаллизации BN_r .

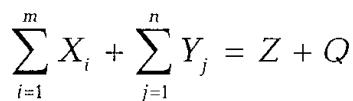
Для обеспечения баланса реактора по оксиду бора, уровень загрузки спека необходимо устанавливать в зависимости от фазового состава спека. В случае, когда непрерывная загрузка спека в реактор практически не влечет за собой поступление дополнительного количества оксида бора, как, например, при модуле нитридности $M_N \geq 1$, загрузка может производиться в зону с температурой около 1000 К. Это обеспечит отсутствие уноса паров оксида бора из реактора за счет его конденсации на поверхности

Удельные расходы на 1 кг BN_r соответствуют: B₂O₃ – 2,8 кг; сажи – 0,88 кг; азота – 10,3 м³; электроэнергии – 100 кВт*ч; выход по бору – 50,2%.

4.3.2. Методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС)

В основе метода, предложенного А.Г.Мержановым с сотрудниками в 1971 г, лежит реакция экзотермического химического взаимодействия двух или нескольких веществ, протекающая в режиме направленного перемещения фронта реакции. Процесс осуществляется в тонком слое смеси исходных реагентов после локального инициирования реакции и самопроизвольно распространяется по всей системе благодаря теплопередачи от зоны реакции к исходным веществам.

Схема процесса представляется следующим образом:



где X_i – B, Al, Ti, Zr, V, Nb и др.; Y_j – C, B, Nr, Si, O₂, S и др.; Z – карбиды, бориды, нитриды, силициды, оксины, сульфины и т.д.

СВС характеризуется высокой температурой в зоне реакции (2000-4000К) и относительно большой скоростью распространения фронта восстановления (0,5-15 см/с). Развивающаяся в зоне реакции высокая температура возникает за счет собственных энергетических возможностей исходной системы, без использования внешнего подвода тепла, что в отдельных случаях значительно упрощает аппаратурное оформление процесса. Управление процессом, протекающим в режиме СВС, возможно за счет изменения соотношения исходных компонентов реакции и инертного наполнителя, что позволяет регулировать химический и фазовый составы получаемых продуктов.

На основе метода СВС был предложен способ получения BN_r азотированием бора. Порошок аморфного бора горит в атмосфере азота под давлением 4,9-14,7 МПа в герметичном водоохлаждаемом реакторе. После прохождения фронта горения, получившийся BN_r выдерживают под давлением азота до полного охлаждения реактора.

В зоне горения развивается очень высокая температура, расчетное значение которой составляет ~3700 К. В этих условиях за счет высокого давления азота обеспечивается высокая скорость реакции азотирования и полнота ее прохождения; выход BN_r –

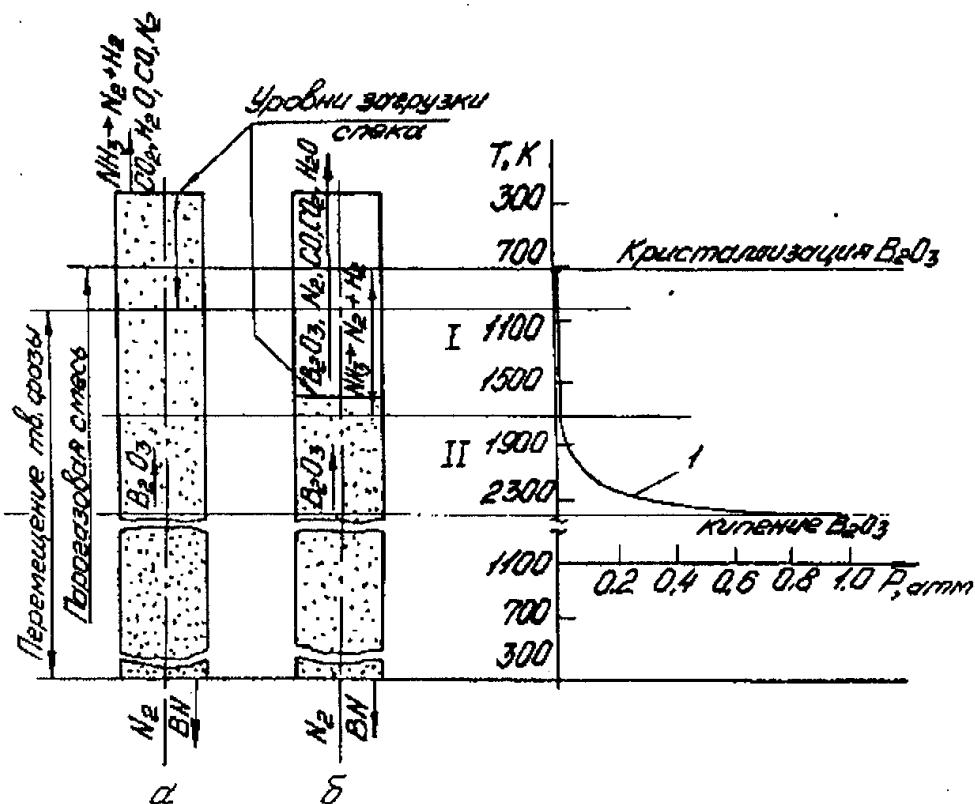


Рис.4.9. Схема расположения зон в реакторе получения BN_r . I — зона конденсации оксида бора и разложения спека (оксидная зона); II — зона перекристаллизации BN_r и его термоочистки от оксида бора; 1 — кривая зависимости упругости паров оксида бора от температуры по высоте реактора.

частиц, находящихся в зоне температур между 1000 и 1600К, с последующим возвратом в зону II.

При загрузке спека с низким модулем нитридности реактор постоянно будет пополняться оксидом бора в процессе разложения оксинитрида бора. Для обеспечения баланса в этом случае следует повысить температуру зоны загрузки (рис.5.9, б) так, чтобы имел место частичный унос из реактора оксида бора с отходящими газами. Потери оксида бора в виде паров должны быть равны его количеству, выделяющемуся при разложении оксинитрида бора. В этом случае очевидно, что чем меньше модуль нитридности спека, тем ниже будет уровень загрузки реактора по высоте, обеспечивающий баланс по оксиду бора.

В зоне II происходит химическая газотранспортная реакция с участием паров оксида бора, и как следствие, перекристаллизация BN_r . Одновременно в этой зоне, по мере перемещения BN_r , происходит его термоочистка от оксида бора за счет интенсивного испарения последнего при температуре близкой к температуре кипения ($\sim 2300\text{K}$).

Для упрощения управления процессом возможно увеличение числа технологических стадий за счет их выделения в отдельные, такие как: разложение спека, перекристаллизацию и термоочистку BN_r.

Химический состав получаемого нитрида бора:

- массовая доля основного вещества — не менее 98%;
- массовая доля примеси оксида бора — не более 0,1%;
- массовая доля примеси углерода — не более 0,1%.

Свойства структуры нитрида бора, характеризуемые периодом кристаллической решетки (C), размерами кристаллитов (L_c) и полной удельной поверхностью (S_{yg}) порошка, могут варьироваться в широких пределах и иметь определенные сочетания, в зависимости от требований потребителей BN_r: параметр "C" — от 0,69 до 0,6660 нм; L_c — от 5 до 30 нм; S_{yg} — от 300 до 1 м²/г.

Расход сырьевых материалов на 1 кг BN_r предполагает: борной кислоты — 3,1 кг; карбамида — 9 кг; азота — 50 м³; водорода — 1,5 м³.

Энергоемкость включает расход на 1 кг BN_r электроэнергии 200 кВт·ч; 20 м³ — расход воды на охлаждение электротермического оборудования. Выход по бору достигает 80%.

Литература

1. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979, 185 с.
2. Berman R., Simon F. On the Graphite — Diamond Equilibrium// Z.Electrochem. 1955. - 55, N 5.- P.333-338.
3. Сирота Н.Н., Кофман Н.А. Термодинамические свойства нитрида бора различных модификаций. - В кн.: Тез.докл. У1 Все-союзной конф. по теплофизическим свойствам веществ. Минск: Изд.АН БССР, 1978, с.16-17.
4. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В. Алмазы и сверхтвердые материалы. Уч.пособие для вузов. - М.: Металлургия, 1990, 327 с.
5. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А.А.Шульженко, В.Г.Гаргин, В.А. Шишкин, А.А.Бочечка. - Киев: Наукова Думка, 1989, 189 с.

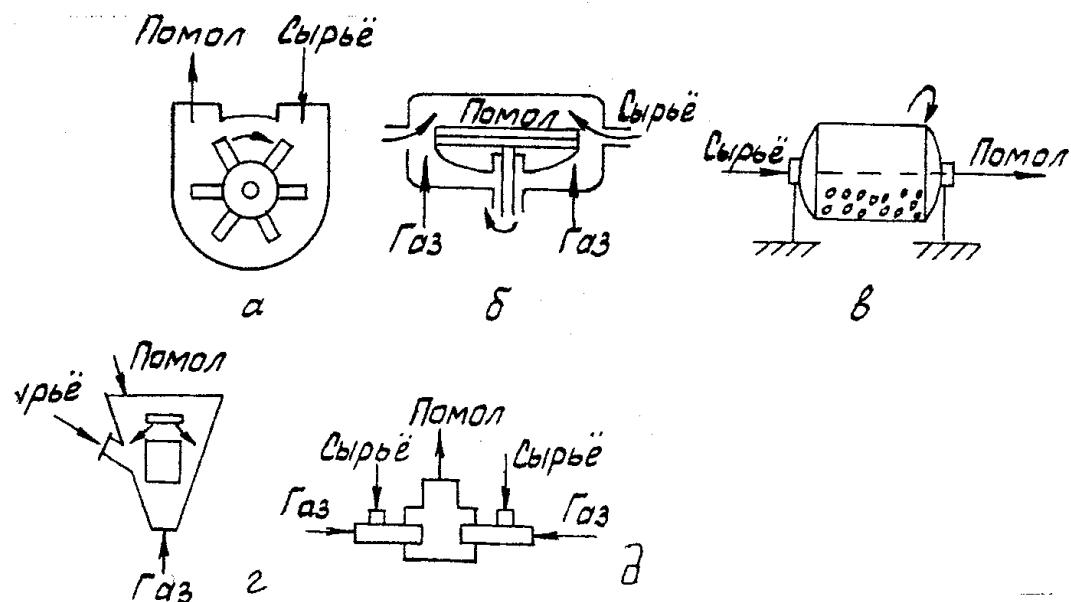


Рис. 5.1.12. Схемы измельчителей ударного действия: а) молотковые; б) центробежные; в) барабанные; г) пневматические; д) струйные.

ней части корпуса установлена подовая решетка, в верхней части имеются загрузочная воронка и шарнирно-подвижная шторка, предупреждающие выброс материала. Размольная камера и воронка защищены изнутри плитами из износостойкого материала. Размер части измельчаемого материала определяется размером отверстий в подовой решетке, которая предусматривается сменной.

В молотковых дробилках наибольшему износу подвергаются молотки, дробильные (отбойные) плиты и, несколько меньше, сменная подовая решетка. Обычно при износе молотка с одной стороны его переворачивают на другую. Для удлинения монтажного срока службы ротора служит также реверсивность его движения (когда молотки износятся при движении в одном направлении, направление меняют — срок службы удлиняется почти в 2 раза). Это оправдано только для крупногабаритных дробилках.

Производительность молотковых дробилок зависит, главным образом, от дробимости загружаемого в них материала. Поэтому после выбора по каталогу в зависимости от крупности поступающего материала и готового продукта, производится проверка выбранной дробилки по производительности с учетом физических свойств дробимого материала.

Производительность молотковых дробилок определяется ориентировочно по формуле:

$$Q = \frac{KZd^2n^2}{3600(i-1)}, \text{ т/час} \quad (5.1.14)$$

где Q – производительность дробилки, т/час; K – коэффициент, зависящий от конструкции дробилки и твердости дробимого материала, для углеродистых материалов $K=(0,12-0,22)$, для боксита $K=(0,08-0,1)$, для аморфа $K=(0,12-0,22)$; Z – длина ротора, м; d – диаметр наружной окружности вращения молотков, м; n – скорость вращения ротора, об/мин; i – степень дробления.

Более точно почасовую производительность можно определить, зная мощность двигателя и удельную мощность, выражющую расход электроэнергии на тонну дробимого материала:

$$Q = N_{\text{дв}} / \mathcal{E} \quad (5.1.15)$$

где $N_{\text{дв}}$ – мощность двигателя; \mathcal{E} – удельная мощность, кВт.

Барабанные мельницы. Из всех известных машин для тонкого измельчения материалов в многотоннажных производствах основными являются барабанные мельницы. Рабочими элементами этих мельниц являются защищенный бронированными плитами барабан (высокомарганцовистая сталь) и загружаемые в него дробящие или мелющие тела – шары, стержни, диски, морская галька и т.п. (рис. 5.1.13).

При вращении барабана мелющие тела центробежной силой прижимаются к его стенке, поднимаются, затем, достигнув некоторой высоты a , начинают падать или скатываться вниз. Если в барабане будет находиться подлежащий измельчению материал, то мелющие тела будут его измельчать ударом при падении, раздавливанием и истиранием при скатывании.

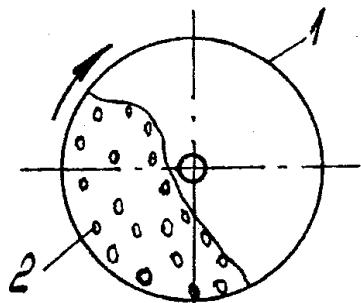


Рис. 5.1.13. Схема работы барабана

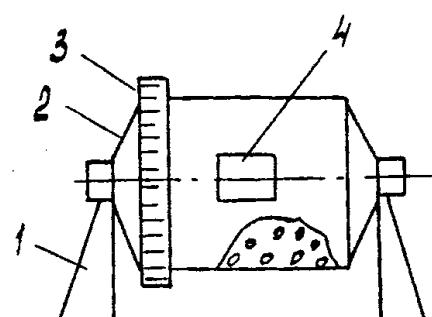


Рис. 5.1.14. Схема барабанной мельницы: мельница: 1 – барабан; 1 – опоры; 2 – барабан с цапфами; 2 – мелющие тела. 3 – привод зубчатого вала; 4 – люк для загрузки и выгрузки; 5 – мелющие тела.

Основные типы мельниц. Создано большое количество барабанных мельниц различных типов и размеров производительностью от нескольких килограмм до десятков тонн в час.

Мельницы периодического действия. Такие мельницы применяются в размольных установках малой производительности на вспомогательных работах. Здесь загрузка мелющихся тел и измельчаемого материала, а также разгрузка, производятся периодически (люк 4).

Однокамерные мельницы непрерывного действия. В них загрузка и разгрузка происходит через полые цапфы барабана. Движение материала в мельнице происходит под действием разности уровней материала на его входе и выходе и при вращении барабана.

При мокром измельчении вывод материала производится потоком жидкости. Жидкость (вода) поступает в мельницу вместе с измельчаемым материалом и при движении от входной цапфы к выходной выносит мелкие частицы. Получаемая пульпа, после выделения из нее крупных частиц, направляется на дальнейшую обработку, например, на флотацию, или в отстойники для отделения твердой фазы.

При любом способе вывода измельченного материала из барабана, наряду с целевой фракцией, в продукте измельчения содержатся более крупные частицы, поэтому для разделения измельченного материала на фракции мельницы должны работать в замкнутом цикле с классифицирующими устройствами: грохотами, воздушными сепараторами или гидравлическими классификаторами.

Многокамерные мельницы непрерывного действия. Эти мельницы иногда называют "трубными", т.к. для них отношение $d/l \sim 1/2-1/5$ и менее и мельница имеет вид трубы. Загрузку и выгрузку производят через люк каждой камеры. Здесь получают материал нужной крупности без применения классификаторов. Тонина помола определяется временем пребывания материала в измельчителе.

Ситовые мельницы непрерывного действия. Такие мельницы выдают измельченный материал с заданным размером частиц и специального классификатора для них не требуется. Барабаны промышленных мельниц выполняются из углеродистой стали, реже – из нержавеющей стали или керамики. Если барабан не защищен внутри особо прочной облицовкой, то при измельчении абразивных материалов он быстро изнашивается. Даже облицовка из марганцовистой стали изнашивается и ее периода-

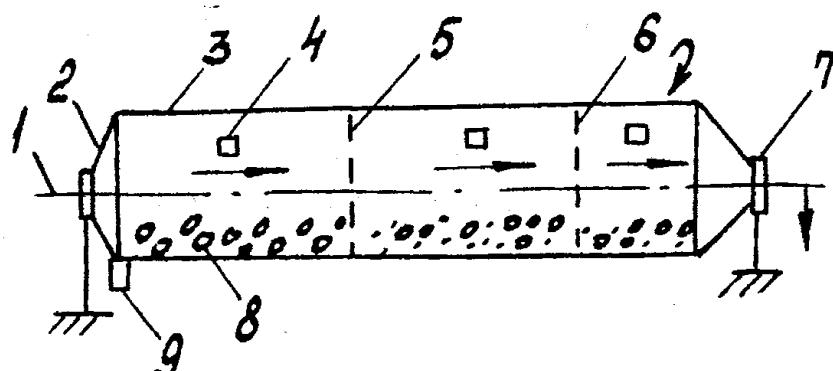


Рис. 5.1.15. Схема многокамерной барабанной мельницы: 1 — стойка; 2 — цапфа питания; 3 — барабан; 4 — люк; 5,6 — диафрагма; 7 — выводная цапфа; 8 — мелющие тела; 9 — приводная цапфа.

чески меняют. Футеровка также обеспечивает лучший подъем измельчаемых тел, что достигается признаком им соответствующей формы. Особо прочные плиты отливаются из марганцовистой стали, а химически стойкие — из базальта или других подобных материалов. Иногда барабан защищают от механических воздействий старыми рельсами, бетоном.

Обычно футеровка служит ~ 12 месяцев, а решетка ~ 15 месяцев.

Обозначения: ШБМ — барабанные мельницы сухого помола; ШМ, ШР, ШЦ — барабанные мельницы мокрого помола; СМ — стержневые мельницы.

Достоинства барабанных ситовых мельниц: они компактны, не требуют классификаторов. Недостатки: частая забивка сит, быстрый износ сит, низкая производительность на единицу объема. Однако преимущества часто превалируют над недостатками, и такой тип мельниц широко применяется.

Производительность и эффективность барабанных мельниц в основном зависят от внутренних размеров, числа оборотов и коэффициента заполнения барабана, а также от соотношения между весом дробящего (мелющего) тела и механическими свойствами измельчаемого материала (крупность, прочность и т.п.).

В поисках оптимальных условий работы мельниц главное внимание уделяли на установлению зависимости между диаметром и числом оборотов барабана. Зависимость коэффициента заполнения ϕ от числа оборотов барабана n имеет вид:

$$n = a\phi + b \quad (5.1.16)$$

Значения неизвестных постоянных a и b определяют по формуле:

$$\frac{30}{\sqrt{R_b}} = 0.35a + b; \quad \frac{34}{\sqrt{R_b}} = 0.45a + b \quad (5.1.17)$$

где R_b – внутренний радиус барабана.

Решая уравнения совместно относительно a и b , находим:

$$a = \frac{40}{\sqrt{2R_b}}; \quad b = \frac{16}{\sqrt{2R_b}} \quad (5.1.18)$$

Подставив значения a и b в (1), получим:

$$n = \frac{8}{\sqrt{2R_b}} (5\varphi + 2). \quad (5.1.19)$$

Технологический расчет барабанной мельницы выполняют в следующей последовательности:

- 1) По формуле (5.1.19) определяют n при известных D_b и φ .
- 2) Определяют L_b или Q .

Q зависит от технической характеристики мельницы, физико-механических свойств, крупности исходного и конечного материала, условий эксплуатации. Как известно, скорость любого процесса пропорциональна движущейся силе и обратно пропорциональна сопротивлению процесса:

$$C = P/f \quad (5.1.20)$$

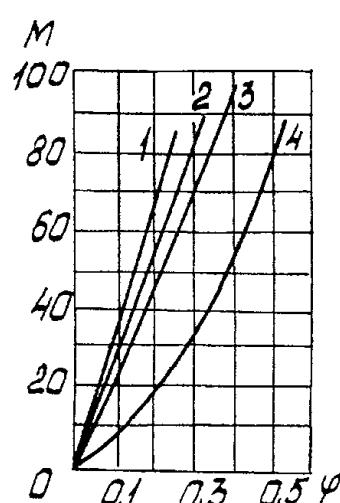


Рис. 5.1.16. Зависимость к.п.д. работы мелющей нагрузки от коэффициента заполнения барабана при различных скоростях движения.

где C – скорость процесса; P – движущаяся сила; f – сила сопротивления. Этот закон применим к барабанной мельнице.

Движущимся фактором в барабанной мельнице является работа дробящий загрузки в единицу времени, т.е. мощность:

$$N_3 = \frac{A}{60 \cdot 75 \cdot 1.36} = \frac{M\gamma_n R_b^{2.5} L_b}{6120}, \text{ кВт} \quad (5.1.21)$$

где γ_n – насыпной вес дробящей загрузки, кгс/м³; R_b – внутренний радиус барабана, м; L_b – длина барабана, м; N_3 – выражена в кВт, сопротивляемость материала измельчению целесообразно выражать в кВт·ч/т. Эту сопротивляемость называют удельной сопротивляемостью измельчению или удельным расходом. A – работа, кгс·м/мин; M – коэффициент полезного действия, который меняется в

зависимости от числа оборотов барабана и внутреннего радиуса дробящей загрузки, выраженных через радиус барабана, размерность ($\text{м} \cdot 1/2/\text{мин}$). Его определяют графически (рис. 5.1.16).

Энергия измельчения равна \mathcal{E} ($\text{kVt} \cdot \text{ч}/\text{т}$ продукции). Тогда

$$Q = \frac{N_3}{\mathcal{E}} = \frac{M\gamma_n R_b^{2.5} L_b}{6120\mathcal{E}}, \text{ т/ч} \quad (5.1.22)$$

Эта формула связывает все основные факторы влияния размера и формы дробящихся тел на производительность мельниц. \mathcal{E} зависит от природы и состояния измельчаемого материала, его крупности, находится экспериментально (имеются табличные данные). \mathcal{E} с уменьшением размера частиц быстрее растет. \mathcal{E} зависит от тонины помола, поэтому следует табличное \mathcal{E} умножить на поправочный коэффициент тонины помола a .

3) Определяют мощность двигателя для мельницы:

$$N_A = 1.1 \frac{M\gamma_n R_b^{2.5} L_b}{6120}, \text{ кВт} \quad (5.1.23)$$

Шаровая вращающаяся мельница. Является простейшим аппаратом для получения мелких порошков с размером частиц от нескольких десятых до десятков микрометров. В зависимости от скорости вращения барабана различают несколько режимов измельчения (рис. 5.1.18): скольжения (а), перекатывания (б), свободного падения (в), движение при скорости равной критической или больше ее (г).

При режиме скольжения (а) взаимное перемещение материала и различных тел отсутствует. В этом случае материал истирается между внешней поверхностью массы размольных тел, которые ведут себя как единое целое и стенкой барабана. При невысокой скорости вращения барабана: $n \leq 0,2N_{kp}$, $N_{kp} = 42,4\sqrt{D}$, мин^{-1} , где N_{kp} — критическая скорость вращения барабана, D — диаметр барабана.

При увеличении скорости вращения барабана ($n \leq (0,4-0,6)N_{kp}$) часть размольных тел поднимется вместе с вращающейся стенкой мельницы (б) и затем скатывается по внешней наклонной

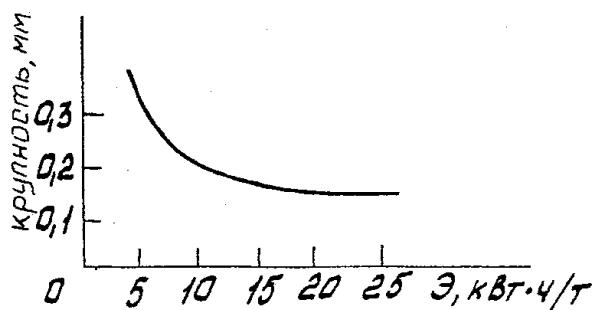


Рис. 5.1.17. Зависимость \mathcal{E} от крупности материала.

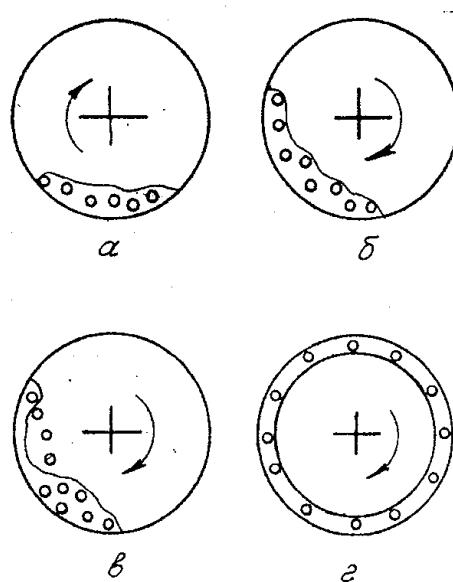


Рис. 5.1.18. Схемы движения размольных тел в шаровой вращающейся мельнице: а — режим скольжения; б — режим перекатывания; в — режим свободного падения; г — движение при скорости вращения, равной критической или больше ее.

для коэффициента заполнения барабана 0,4-0,5. Соотношение между дробящим и истирающим действием шаров в мельнице в значительной мере определяется отношением диаметра барабана к его длине L . При отношении $D/L = 3$ — дробящее действие; при $D/L \leq 3$ — истирающее действие. Для измельчения пластичных материалов $D/L \leq 3$ (как правило $D/L = 1$). На процесс измельчения большое влияние оказывает общая масса размольных тел. Оптимальным считается отношение: 1,7...2,0 кг стальных шаров на один литр объема барабана мельницы. Соотношение между массами размольных тел и измельченного материала обычно составляет 2,5-3,0. При интенсивном измельчении оно может доходить до 6-12 и выше. Для эффективного измельчения максимальный поперечный размер размольных тел не должен превышать $1/20D$. Для интенсификации помола измельчение часто проводят в жидкой среде. Количество жидкости при размоле должно составлять 0,4 л/кг измельчаемого материала, загруженного в барабан мельницы. Длительность размола колеблется от нескольких часов до нескольких суток. Для шаровых вращающихся мельниц соотношение средних размеров частиц порошка до и после

поверхности (режим перекатывания). Измельчение в этом случае происходит между поверхностями труящихся размольных тел. При еще большем вращении барабана ($n = (0,75-0,80)N_{kp}$) часть размольных тел поднимается на значительную высоту, и, падая вниз, производит дробящее действие, которое дополняет истирающее воздействие на измельченный материал другой части перекатывающихся размольных тел (наиболее интенсивный режим измельчения).

При дальнейшем увеличении частоты вращения барабана, центробежная сила может настолько возрасти, что размольные тела начнут вращаться вместе с мельницей и измельчение материала существенно затормозится. Приведенные соотношения верны

измельчения называется степенью измельчения и составляет 50...100.

Вибрационная мельница. При увеличении частоты воздействия внешних сил на частицы измельчаемого материала число образующихся трещин, успевающих сомкнуться, уменьшается. В связи с этим тонкое измельчение осуществляется в вибрационных мельницах. Размольные тела оказывают на измельчаемый материал импульсное высокочастотное воздействие, измельчая его посредством частых, но слабых ударов по частицам. При таком воздействии возникающие ударные и срезывающие усилия переменной величины приводят к усталостному разрушению частиц порошка.

Планетарная мельница. Для тонкого измельчения широко применяют планетарные центробежные мельницы, используя в качестве размольных тел шары. В этих мельницах барабаны с измельчаемым материалом расположены вертикально и вращаются как вокруг собственной продольной оси, так и вокруг общей оси, совпадающей с осью диска, на которой они закреплены. Направления вращения противоположны. Во время вращения вся масса размольных тел располагается около стенки барабана по сегменту, форма и положение которого не меняются во времени. Кроме того, каждый шар движется по окружности, центром которой является ось барабана. Таким образом, сложное планетарное движение шаров, сопровождающееся их перекатыванием, приводит к интенсивному измельчению материала за счет истирания и ударного воздействия шаров на его частицы.

Струйная мельница. В этих мельницах измельчение материала происходит за счет энергии, сообщаемой частицам струями сжатого воздуха, азота и др., а также перегретого пара, поступающего в рабочую камеру из сопел со звуковой и даже сверхзвуковой скоростью. Измельчение увлекаемых потоком газа частиц осуществляется только вследствие их многократного соударения при вихревом движении внутри рабочей камеры. Размер частиц получаемого порошка 1-5 мкм. В струйном методе исключено загрязнение порошка какими-либо примесями.

В производстве абразивных материалов получение микрошлиф-порошков осуществляется в шаровых барабанных мельницах, работающих в замкнутом цикле с классификатором. Производительность мельницы 180-600 кг/ч, отношение Т/Ж = 1:1 — для электрокорунда и 2:1 — для карбида кремния. Для загрузки используют три группы шаров: диаметром 70-60 мм, 60-50 мм, 50-40 мм. Масса загружаемого материала 1,3-7,5 т. Оптимальную массу и ассортимент шаров подбирают экспериментально. Циркулиру-

ющая нагрузка составляет 180...200% производительности мельницы по исходному продукту. Содержание фракции минус 40 мкм в разгрузке мельницы колеблется в пределах 30...50%.

Повышение степени изометричности частиц микрошлифпорошков и увеличение их прочностных характеристик возможно за счет времени пребывания материала в мельнице, что обеспечивается применением длинных (трубных) мельниц (отношение длины барабана к диаметру не менее 2).

5.1.7. Автоматизация процесса измельчения

Автоматизация производственных процессов представляет собой комплекс мероприятий, состоящий из дистанционного централизованного управления, автоматического управления, производственной сигнализации, автоматического контроля, автоматического регулирования, автоматической защиты и автоблокировки.

Автоматическое управление предусматривает управление агрегатами и процессами автоматики с помощью соответствующих автоматических устройств (программных датчиков, реле, вычислительных машин и др.), которые посылают командные импульсы исполнительному механизму.

На многих производствах дробильное отделение изолировано от главного корпуса и располагается в отдельных зданиях. Это усложняет регулирование процессов дробления.

Радикальным решением вопросов рациональной эксплуатации дробильно-размольных машин и классифицирующих аппаратов является автоматизация циклов измельчения. Как показывает практика, с помощью автоматического регулирования можно достичнуть таких условий работы дробильных машин, при которых обеспечивается наибольшая их производительность при заданном гранулометрическом составе дробленого продукта и, следовательно, наименьшая себестоимость дробления.

В настоящее время есть уже заводы и фабрики по производству бетона, цемента, работающие по автоматизированному циклу.

Регулирование процессов дробления осуществляется по трем принципиально различным методам:

1. постоянству питания дробилки;
2. расходу полезной мощности, потребляемой двигателем дробилки;
3. степени загрузки дробилки.

Первый метод осуществляется следующим образом: величина возмущения, т.е. изменение величины загрузки, фиксируется дат-

чиком, в качестве которого могут быть применены пьезометрические трубы, сельсины, индукционные катушки, сопло-заслонки, встроенные в коромысло весов. При изменении тоннажа питания регулятор подает команду исполнительному механизму, который восстанавливает заданное значение питания. При такой схеме регулирования, максимальная производительность при данном качестве готового продукта может быть получена только при неизменной гранулометрической характеристике и постоянной измельчаемости руды.

Второй метод заключается в изменении величины питания в зависимости от крупности и дробимости материала. Этот метод позволяет получать наибольшую производительность при данной гранулометрической характеристике и физических свойствах материала.

Разработана система автоматизированного регулирования, позволяющая непрерывно измерять и усреднять полезную мощность, потребляемую двигателем при дроблении.

5.1.8. Классификация порошков

Для разделения продуктов по крупности применяется грохочение (ситовая классификация) и бесситовая классификация в воздушных и водных потоках, в гравитационном и центробежном полях.

Гидравлическая и пневматическая классификация основана на различии в скоростях осаждения частиц в данной среде: чем крупнее частица, тем большую скорость осаждения она имеет при прочих равных условиях. Классификация дисперсных частиц осуществляется в ламинарном потоке среды, в котором не нарушается упорядоченность движения. Осаждение отдельных невзаимодействующих частиц называется свободным. В большинстве случаев осуществляется стесненное осаждение, когда частицы сталкиваются между собой из-за их высокой концентрации в классифицирующем аппарате.

При классификации суспензий и аэросмесей, концентрация твердого продукта выражается в весовых или объемных процентах. Кроме того, она может быть выражена отношением массы твердого продукта к массе жидкости ($T: Ж$). Для разделения частиц по крупности существенным является обеспечение агрегативной устойчивости суспензий и аэросмесей, под которой понимается способность частиц находиться во взвеси без образования агрегатов. Процесс взаимодействия между частицами, приводящий к их агрегации называется коагуляцией. Для предотвра-

щения последней применяются добавки поверхностно-активных веществ (ПАВ), называемых пептизаторами. В качестве таких ПАВ могут выступать, например, жидкое стекло или пирофосфат натрия. Добавка пептизаторов повышает смачиваемость поверхностей частиц. Точное разделение по крупности практически невозможно: в мелком продукте всегда имеется некоторое количество крупного продукта.

Материал, поступающий на разделение, называется исходным. При ситовой классификации материал, остающийся на сите, называют надрешетным (верхним) продуктом, а прошедший через отверстия сита — подрешетным (нижним). При сухой бесситовой классификации разделения верхний продукт называют крупным, а нижний — мелким. В случае гидравлической классификации крупный и мелкий продукты называют песками и сливом, соответственно. Надрешетные (верхние) крупные продукты и пески часто называют "плюсовыми", а подрешетные (нижние), мелкие продукты и слив — "минусовыми". Для этих и промежуточных продуктов применяется обозначение, в котором указывают размеры наибольшего и наименьшего расчетных зерен (например, плюс 500 мкм, минус 63 мкм или минус 63 мкм плюс 28 мкм).

В технологических схемах переработки различных материалов выделяют следующие виды разделения продуктов: вспомогательное (предварительное) — применяют при дроблении (измельчении); контрольное — для контроля крупности продуктов; подготовительное (распределительное) — для разделения исходного материала по крупности, каждый из которых поступает на последующие операции классификации или обогащения; основное — для получения готовой продукции. В случае необходимости проводится повторная (чистовая) классификация.

5.1.8.1. Пневматическая классификация

Пневматическая классификация широко применяется в промышленности. Разделительные устройства для сухого фракционирования обычно классифицируют по различным признакам, например, по характеру движения воздушного потока, способу подачи материала, конструктивным особенностям и т.д.

Более правильно классифицировать аппараты с учетом механизма процесса разделения, реализуемого в них. Этот механизм определяется характером и природой сил, действующих на твердую фазу в зоне сепарации.

На рис.5.1.19 приведена классификация аппаратов, разработанная Р.Нагелем. Главным отличительным признаком различных

аппаратов Р.Нагель принял соотношение массовых сил и сил сопротивления. При этом под массовыми силами понимают гравитационные и инерционные воздействия на твердую фазу.

Массовая сила пропорциональна массе частицы и ее ускорению:

$$F_m = f(d^3; a) \quad (5.1.24)$$

где d — диаметр частицы; a — ускорение частицы.

Сила сопротивления пропорциональна в общем случае скорости потока и размеру частицы:

$$F_c = f(w^m; dn) \quad (5.1.25)$$

где m и n — показатели степени, зависящие от режима движения среды.

Данная классификация наглядна, проста, компактна, но недостаточна. Она не отражает главного предназначения разделительных устройств, так как не содержит характеристик завершенности процессов фракционирования порошков.

Рассмотрим наиболее характерные конструкции аппаратов, придерживаясь классификации, разработанной Р.Нагелем.

Все типы применяемых в настоящее время классификаторов по принципу действия можно разделить на гравитационные, центробежные и линейно-инерционные. Классификаторы последнего типа находятся в стадии разработок.

Гравитационные классификаторы можно разделить на следующие группы: поперечно-поточные (отклоняющие); поворотные (метательные); противоточные (равновесные); каскадные.

В аппаратах поперечно-проточного типа разделение происходит в горизонтальном потоке воздушной среды (рис.5.1.19, класс 1.2). Исходный полидисперсный материал, поступающий в насыпном состоянии в рабочую зону, раздувается воздухом (потоком). При этом в зависимости от крупности, на каждую частицу действует индивидуальная результирующая сила, под действием которой она перемещается в пространстве сепарационной камеры по определенной траектории. Материал осаждается на дне классификатора. Устанавливая два смежных бункера на некотором фиксированном расстоянии от места ввода; можно разделить осаждающиеся частицы по заданной граничной крупности.

Аппараты, реализующие данный принцип разделения, просты по конструкции и в общем случае могут обеспечить значительную производительность в рабочем диапазоне (150-300 т и более), но их отличает крайне низкая разделительная способность ($\alpha \sim 0,3$).

Одной из причин столь низкой эффективности является невозможность создания равномерного поля скоростей в класси-

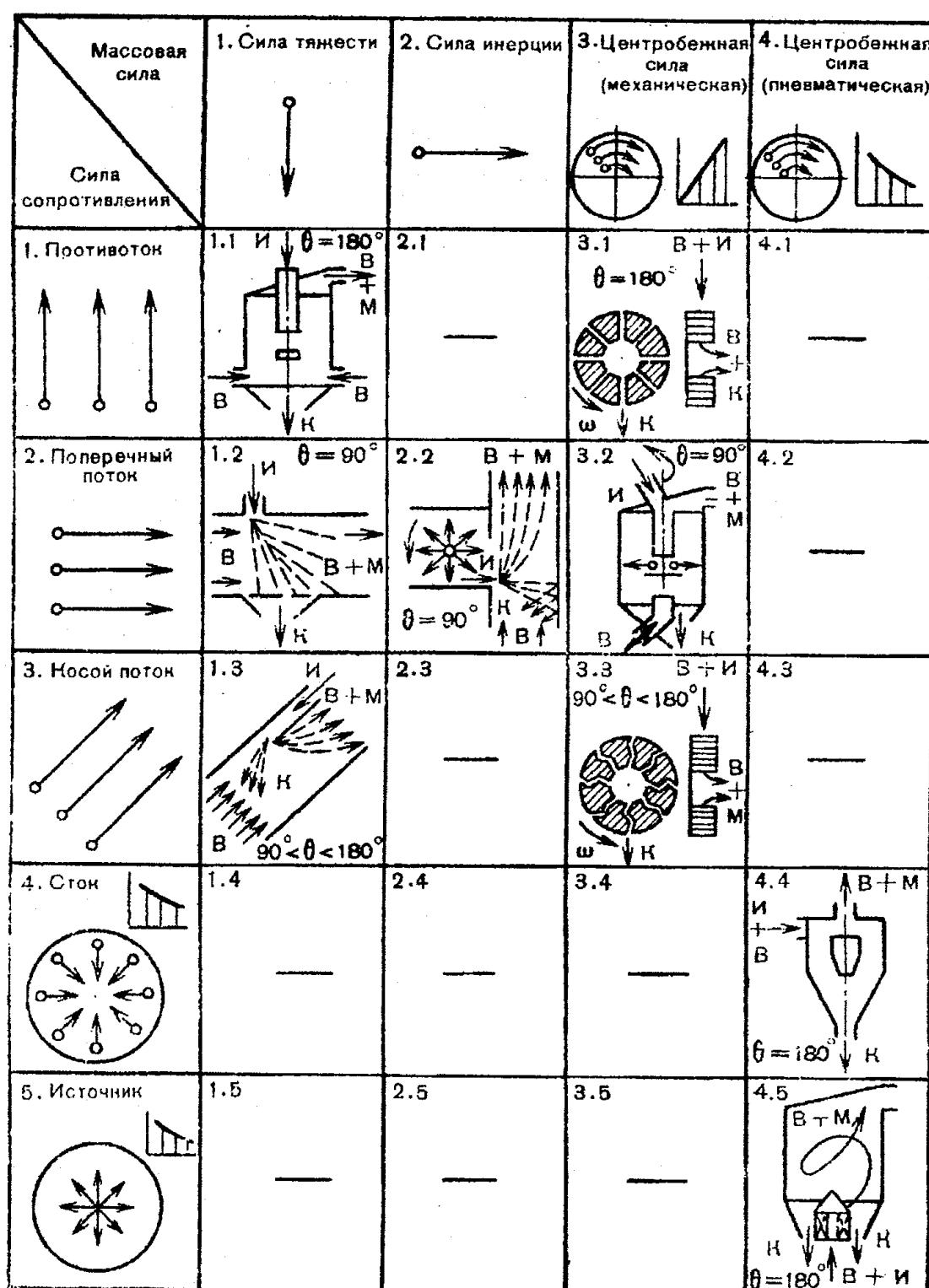


Рис. 5.1.19. Классификационная схема сепараторов по виду преобладающего силового воздействия. И — исходный материал (питание); К — крупный продукт; М — мелкий продукт; В — воздух.

фикационном пространстве: во-первых, из-за больших размеров его вертикального поперечного сечения, во-вторых, из-за неравномерного распределения фактической конструкции твердой фазы по высоте. Происходит "размывание" границы разделения. При движении мелкие частицы приобретают большие скорости, чем крупные. Вследствие значительных скоростей потока среды происходят частые столкновения частиц, они меняют свою форму и траекторию. При этом частица в случае приобретения дополнительного количества движения может проскочить "свою" зону осаждения. В этом заключается принципиальное отличие поперечно-поточных классификаторов от вертикальных противоточных аппаратов, обуславливающее худшие разделительные способности горизонтальных аппаратов.

Граничную крупность в горизонтальных аппаратах можно изменять с помощью варьирования расхода сепарирующего воздуха, скорости ввода исходного материала, места установки наполнительных бункеров.

Такие аппараты могут применяться для предварительной, весьма грубой классификации крупнокусковых материалов, например, металлургических шлаков, окатышей и др.

Разделение материала в поворотных сепараторах происходит в "косом" потоке. Массовая сила здесь - это сумма гравитационной и инерционной сил. При малых скоростях движения материала преобладает сила тяжести: в этом случае следует относить аппарат к классу 1.3 "силовой" классификации.

При повышенных скоростях движения твердой фазы преобладает сила инерции: в таких условиях следует относить сепаратор к классу 2.2 "силовой" классификации.

Аппараты указанной разновидности при условии преобладания силы инерции могут обеспечить значительную производительность при относительно высокой эффективности разделения (по сравнению с поперечно-проточными классификаторами). В среднем, эффективность сепарации, достигаемая на аппаратах данного типа, составляет 0,6 при разделении в диапазоне 20...1000 мкм и производительности 10 т.

Граничную крупность разделения регулируют путем изменения начальной скорости ввода исходного материала в сепарационную зону, а также расхода сепарирующего воздуха.

К достоинствам большей части поворотных классификаторов можно отнести возможность фракционирования по фиксированной граничной крупности при заданной производительности.

Исходный полидисперсный материал вводится в зону классификации с регулируемой начальной скоростью. В аппарате (1.3)

он встречается с восходящим потоком воздуха, под действием которого мелкие частицы отклоняются от первоначального направления движения и выносятся вверх. Крупные частицы, на которые больше действуют массовые силы, выпадают вниз. Установка отбора сепарационной шахты под углом к горизонту облегчает разрушение воздухом скопления материала в месте подачи и последующее отклонение мелких частиц в сторону места вывода мелкого продукта.

К недостаткам следует отнести неравномерность поля скоростей по сечению рабочей зоны, отсутствие специальных устройств для разрушения агломератов. Кроме того, при разделении материала даже с незначительными адгезионными свойствами возможно его налипание на наклонные стенки, находящиеся напротив места ввода.

Применяются подобные аппараты при классификации известняка, шлака и др.

Противоточные гравитационные сепараторы относятся к классу 1.1 "силовой" классификации. В простейшем случае равновесный разделитель представляет собой вертикально ориентированную полую шахту, в которую на некотором уровне (иногда по наклонной течке) вводится исходный полидисперсный материал.

Восходящий поток воздуха, раздувая этот материал, выносит мелкие частицы вверх, крупные же частицы, двигаясь навстречу потоку, падают вниз. В таком виде противоточный классификатор применяется в пылеприготовительных установках для совместной работы с молотковыми мельницами для размола углей и торфа. Аппарат может эффективно работать ($\alpha = 0,7$) в условиях разделения по повышенной граничной крупности ($d = 400\text{-}3000$ мкм) и малой производительности, которой соответствует расходная концентрация около 0,5 кг/м³. При уменьшении граничной крупности разделения эффективность сепарации быстро падает из-за относительного усиления фактора неравномерности поля скоростей, а также вследствие ухудшения условий разрушения агломератов из-за уменьшения скорости потока.

Повышение производительности приводит к усилию неравномерности фактической концентрации твердой фазы по сечению. Это влечет за собой соответствующие неблагоприятные изменения в гидродинамике потока и ухудшение эффективность сепарации. Кроме того, увеличивается вероятность образования агломератов в условиях повышенной производительности.

Влияние указанных отрицательных факторов, связанных с неравномерностью концентрации твердой фазы вблизи места ввода и с образованием агломератов, в некоторой степени может

быть ослаблено в конструкциях, снабженных ситовыми поверхностями, расположенными в нижней части сепарационной камеры. Над решеткой создается нечто похожее на кипящий слой, в котором реализуются благоприятные условия для разрушения агломератов. Для расслоения материала решетку иногда подвергают вибрации; для влажных материалов решетку выполняют наклонной и разрыхление производят пульсирующей струей воздуха. При этом возникают новые отрицательные факторы — интенсивное перемешивание частиц приводит к попаданию мелких частиц в крупный продукт и наоборот.

Подобные сепараторы обладают характерной особенностью: камеры разделения оформлены так, что материал подвергается, как правило, однократному разделению. Когда эффективность разделения не удовлетворяет требованиям технологии, процесс может быть повторен в ряде последовательно подключенных однотипных сепараторов. Во многих случаях целесообразнее производить повторную перечистку крупного продукта, так как вероятность содержания мелочи в нем больше. Это явление вызывается либо влажностью порошков, либо силами сцепления, характерными для развитой поверхности тонких классов. В воздушном потоке имеет место образование агломератов частиц в результате затягивания мелочи в "тень" крупных.

Переход к разделению по тонким и особо тонким границам ($S_{rp} < 200$ мкм, S — размер частиц) требует значительного увеличения массовых сил, по сравнению с силой тяжести. Это достигается использованием центробежных сил инерции переносного движения, возникающих при вращении газового потока (3).

В противоточном центробежном сепараторе (класс 3.1, рис.5.1.19) центробежная сила генерируется механическим способом за счет вращения сепарирующего колеса. Для подобных аппаратов характерна невысокая эффективность разделения. Одной из причин этого является действие на движущиеся частицы силы Кориолиса, вызывающей смещение в сторону стенки канала частиц, движущихся в направлении от центра вращения к периферии, и смещение в сторону убегающей стенки частиц, двигающихся в обратном направлении. Этот эффект приводит к образованию неравномерной концентрации твердой фазы по сечению потока и, как следствие, к неравномерному по сечению аппарата гидродинамическому режиму. Нейтрализовать отрицательное влияние силы Кориолиса невозможно.

Второй особенностью классификации в данном аппарате при условии постоянного сечения каналов является изменение массовой (центробежной) силы в радиальном направлении, что при-

водит к "размыванию" граничной крупности разделения. Устранить или ослабить этот неблагоприятный фактор можно путем изменения площади поперечного сечения каналов по радиусу. Наиболее приемлемой формой канала должен быть параболоид вращения, что трудно выполнимо в промышленных условиях, любая погрешность при изготовлении будет сказываться на результатах сепарации. Подобная конструкция мало перспективна.

В качестве одной из разновидностей центробежных сепараторов с вращающейся зоной сепарации является противоточно-поворотный зигзагообразный аппарат, схема которого приведена на рис.5.1.19 (класс 3.3). Следует отметить большое сходство этого аппарата с противоточным центробежным сепаратором. Единственное существенное отличие заключается в форме сепарирующих каналов. Он имеет диапазон разделения от 15 до 100 мкм.

Граничную крупность разделения можно регулировать путем изменения угловой скорости вращающегося сепарирующего ротора, а также изменением расхода разделяющей среды. При производительности 1 т/ч (диаметр аппарата $D = 1000$ мм), это дает основание считать рассматриваемый классификатор лучшим среди всех существующих центробежных разделителей. Он применяется там, где требуется значительная производительность и необходимо разделение в области тонких классов.

В аппаратах с неподвижной зоной разделения принцип действия заключается в том, что разбрасываемый тарелкой исходный полидисперсный материал вводится по наклонной течке и попадает в поток поднимающегося снизу воздуха, который отделяет мелкие фракции и выносит их вверх. В результате вращения крыльчатки происходит закручивание воздуха, что способствует выводу мелких фракций. Крупные фракции выпадают вниз. Таким образом, в аппаратах реализуется внутренняя циркуляция воздуха.

Существует много подобных аппаратов, отличающихся от приведенного второстепенными деталями. В целом этот вид классификаторов можно охарактеризовать следующим образом: диапазон разделения 20...150 мкм, эффективность разделения $\alpha = 0,3$. Невысокое значение α объясняется малой степенью улавливания тонкого продукта. Граничная крупность разделения регулируется путем изменения частоты вращения разбрасывающей тарелки и вентиляторного колеса, а также путем изменения угла наклона лопастей последнего.

Кроме низкой эффективности к недостаткам аппарата следует отнести сложность конструкции и повышенный износ врачаю-

щихся частей в процессе эксплуатации. Применяются такие сепараторы для получения в основном чистых мелких продуктов. Обеспыливание порошков не дало положительных результатов.

Изучение работы широко распространенных проходных сепараторов показало их низкую разделительную способность. Более совершенной конструкцией аппарата является конструкция с верхним тангенциальным вводом пылевоздушной смеси. Пример такого аппарата показан на рис.5.1.19 (класс 4.4).

Верхняя часть аппарата представляет собой цилиндрическую часть корпуса с тангенциальным вводом пылевоздушной смеси. Газ, оставаясь закрученным, одновременно движется к оси камеры и отводится через центральный патрубок. Частицы в потоке находятся под действием центробежных сил, направленных к периферии, и сил аэродинамического сопротивления, направленных к оси камеры. Для мелких частиц преобладают силы аэродинамического сопротивления, и они выводятся вместе с газом через выходной патрубок, для крупных преобладают центробежные силы, они осаждаются на цилиндрической стенке камеры и выводятся через щель в грубый продукт. Классификатор по этой схеме может работать и с механической подачей материала. Для этого в подводящем патрубке устанавливается перегородка и во внешнюю по отношению к оси часть патрубка подается газ, а во внутреннюю — исходный материал.

В любой аэродинамической схеме при механической подаче материала внутри зоны классификации существует участок, в котором материал переходит от концентрированного состояния к состоянию сквозного дисперсионного потока. Концентрация частиц на этом участке значительно выше средней по объему зоны классификации, а эффективность разделения ниже. Поэтому целесообразно принимать специальные меры по сокращению переходного участка: "помогать" частицам быстрее распределиться в несущем газе. Это достигается за счет подачи материала на вращающуюся тарелку, соосную с камерой классификатора.

В корпусе классификатора имеются конические вставки, образующие каскад. Материал разделяется как за счет центробежных сил вращающегося потока в верхней части, так и за счет гравитационного разделения. Аппарат обладает высокой разделительной способностью ($\alpha \approx 85\%$).

Центробежные сепараторы с подвижной зоной сепарации характеризуются наличием пространственного вращающегося вихря (рис.5.1.19, класс 4.5). Исходный материал подается в зону сепарации вместе с воздухом в виде аэросмеси: возникающая при этом неравномерность концентрации твердого корректируется

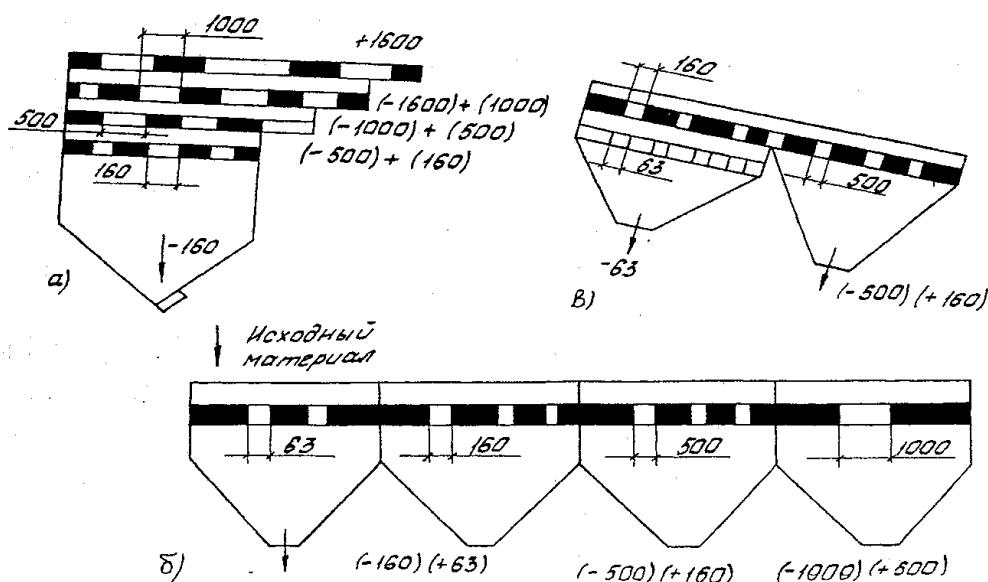


Рис. 5.1.20. Способы рассева: а) от крупного к мелкому; б) от мелкого к крупному; в) комбинированный.

часто подачей дополнительного воздуха. В нижней части аппарата имеются врачающиеся вставки — лопасти. Эти конструктивные особенности обеспечивают постоянное движение сепарационной зоны, а, следовательно, более высокую эффективность сепарации ($\alpha = 0,6$).

Конструктивные особенности классификаторов каждой группы направлены, главным образом, на повышение эффективности и обеспечение требуемой границы разделения. Эти особенности часто приводят к тому, что внешние классификаторы одной и той же группы существенно различаются. Однако при более детальном анализе проявляется их единство, которое в первую очередь заметно при описании теоретических основ разделения частиц в том или ином классификаторе.

5.1.8.2. Грохочение

Классификация шлифовальных материалов методом рассева (грохочения) осуществляется на грохотах различной конструкции, в основном плоскокачающихся или вибрационных. При рассеве материалов, в основном используется метод грохочения от крупного к мелкому с выделением сначала крупных, а затем последовательно более мелких фракций. В практике грохочения применяется также грохочение от "мелкого к крупному" (рис.5.1.20), а также комбинированное. При рассеве на грохотах, имеющих " n " рабочих поверхностей (сит), получают $n+1$ продуктов различных фракций.

На эффективность рассева оказывают влияние следующие факторы: содержание зерен, близких по размеру к размеру отверстий сит, скорость движения материала, площадь рабочей поверхности сита, толщина слоя рассеиваемого материала, его физические свойства.

Классификация грохотов.

При всем конструктивном многообразии изготавляемых грохотов различных типов, моделей, марок, все грохоты можно разделить на две группы: плоские и барабанные.

Плоские грохоты бывают колосниковые, валковые, решетчатые или ситовые.

Колосниковые грохоты. Наиболее просты по конструкции, но дают низкую точность грохочения. С помощью неподвижного грохota можно получить лишь самое грубое разделение материала на верхний и нижний продукт при невысокой точности отсева (не выше 50-60%).

Эти грохоты используют обычно для предварительного грохочения материала перед крупным или средним дроблением, чтобы вывести из потока сырья фракцию материала, не подлежащую дроблению.

Недостатком грохota является большой перепад высоты, требующийся для его установки. Достоинство в том, что грохот допускает разгрузку на него руды, угля и т.д. непосредственно из железнодорожного вагона, автомобильных самосвалов.

Неподвижный колосниковый грохот состоит из колосников 1, собранных на стяжках 2 на некотором расстоянии друг от друга, величина которых фиксируется установочными трубками 3, длина которых определяется крупностью кусков материала.

Размеры грохota определяются с нижней стороны шириной пасты дробилки, а с верхней — шириной или длиной транспортного устройства, подающего материал на грохот (вагон, транспорт).

Колосники изготавливают литыми или из стальных балок. Чтобы избежать возможности попадания кусков между колосниками,

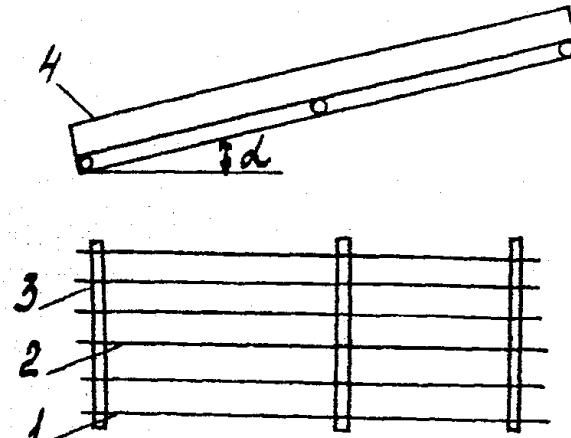


Рис. 5.1.21. Неподвижный колосниковый грохот. 1 – колосник; 2 – стяжки; 3 – установочные трубы; 4 – борт.

последние выполняют трапециевидными или Т-образными и устанавливают широким основанием вверх.

Они применяются по классу 50 мм и выше, нижний предел размера щели между колосниками 25-30 мм. Производительность рассчитывают, исходя из опытной удельной поверхности, принимаемой по сырому материалу, равной $30 \text{ м}^3/\text{м}^2$ грохота. Производительность возрастает с увеличением угла наклона грохота (больше угол — больше производительность), но при этом хуже от общего потока отделяется мелкая фракция.

Ситовые грохоты. Являются наиболее распространенными. Они применяются как для классификации, так и для промывки, обезвоживания или освобождения кусковых и зернистых материалов от шлама.

Подлежащий грохочению материал, поступает на грохот со стороны питания и под действием гравитационных и инерционных сил продвигается по ситу к выходному концу короба, при этом, в зависимости от технологического назначения грохота, происходит деление материала на фракции, промывка водой, обезвоживание и освобождение от шлама. При классификации на ситовом грохоте материал делится на число фракций, равное числу сит, плюс единица. Границы раздела сыпучего материала на фракции определяется размером отверстий в ситах грохота.

В случае промывки, обезвоживания кускового материала (без классификации) применяют штампованные сита с небольшими отверстиями щелевидной формы, назначение которых - пропускать воду, шлаки и задерживать куски материала.

Для разделения материалов на несколько фракций изготавливают многоситовые грохоты. При этом сита компонуются либо по высоте (б), либо по длине (в). В обоих случаях эффективность примерно одинакова. По вертикали компоновка сит требует меньше места в плане, но больше по высоте. При компоновке по длине материал транспортируется на большее расстояние, чем в первом случае. Предпочтительность той или иной компоновки сит определяется конкретными функциями, которые должен выполнить грохот.

Ситовые грохоты по конструктивным особенностям и устройству привода делятся на качающиеся, гирационные и вибрационные.

Качающиеся грохоты. На рис.5.1.22 представлены схемы устройств качающихся грохотов.

Во всех случаях короб совершает возвратно-поступательное движение с помощью приводного механизма. Во время движе-

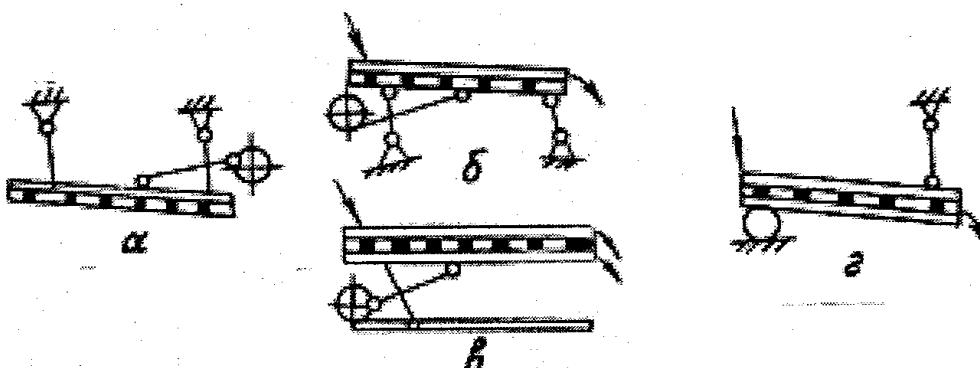


Рис. 5.1.22. Схемы качающихся грохотов. а - наклонный на шарнирных подвесках; б - наклонный на шарнирных опорах; в - горизонтальный на пружинных опорах; г - наклонный на кривошлипной опоре и шарнирной подвеске.

ния материал движется по ситу к выходному концу и рассеивается по фракциям или промывается, в зависимости от технологических требований.

Разделение кусковых материалов на качающихся грохотах возможно в том случае, если частицы движутся с некоторой скоростью по ситу. Однако на величину этой скорости накладываются определенные ограничения (размер отверстий d_0). Обозначим относительную скорость движения тела радиусом r по грохоту через w . Чтобы это тело провалилось через отверстия в сите d_0 , оно должно, двигаясь из положения A, занять положение B (рис. 5.1.23). За время τ тело в горизонтальном направлении пройдет путь:

$$x = w\tau \cos\alpha, \quad (5.1.24)$$

а в вертикальном:

$$y = \frac{g\tau^2}{2}, \quad (5.1.25)$$

но

$$x = (d_0 - r - rtg\alpha)\cos\alpha \quad (5.1.26)$$

$$y = (d_0 - r - rtg\alpha)\sin\alpha + \frac{r}{\cos\alpha} \quad (5.1.27)$$

Из (5.1.24) и (5.1.26) получим:

$$\tau = \frac{d_0 - r - rtg\alpha}{w} \quad (5.1.28)$$

А из (5.1.25) и (5.1.27):

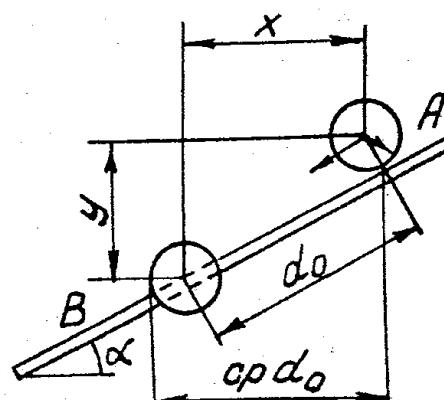


Рис. 5.1.23. Схема процесса грохочения.

$$\tau^2 = \frac{2(d_0 - r - r \operatorname{tg} \alpha) \sin \alpha}{g} + \frac{2r}{2 \cos \alpha} \quad (5.1.29)$$

Решая (5.1.28) и (5.1.29) получаем:

$$\frac{g(d_0 - r - r \operatorname{tg} \alpha)^2}{2w^2} = (d_0 - r - r \operatorname{tg} \alpha) \sin \alpha + \frac{r}{\cos \alpha}. \quad (5.1.30)$$

Откуда:

$$w = (d_0 - r - r \operatorname{tg} \alpha) \frac{\sqrt{g \cos \alpha}}{((d_0 - r - r \operatorname{tg} \alpha) \sin 2\alpha + 2r)} \quad (5.1.31)$$

Следовательно, $w = f(d_0, r, \alpha)$

Для горизонтального грохота $\alpha = 0$, $\operatorname{tg} \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$, $\sin 2\alpha = 0$:

$$w = (d_0 - r) \sqrt{\frac{g}{2r}} \quad (5.1.32)$$

Ориентировочно производительность грохота можно определить по количеству материала, проходящего через грохот в единицу времени. Оно пропорционально относительной скорости движения материала w (м/сек), ширине грохота B (м), размера наиболее крупного материала d (м), $\mu = 10,6-0,7$ – коэффициент разрыхления движущихся материалов:

$$Q = B w d \rho \mu 3600, \text{ т/ч} \quad (5.1.33)$$

Гирационные грохоты. Эти грохоты получили название от гирационного (жирационного) привода (ГГ или ГЖ).

Гирационный грохот состоит (рис.5.1.24) из опорной рамы 1, пружинящих опор 2, короба с ситами 3 и приводного механизма, включающего эксцентриковый вал 4, маховика 5 с балансирующим грузом 7 и шкив 6.

Короб подвешивается на эксцентриковых шейках вала и, при вращении последнего, совершает круговые колебания относительно

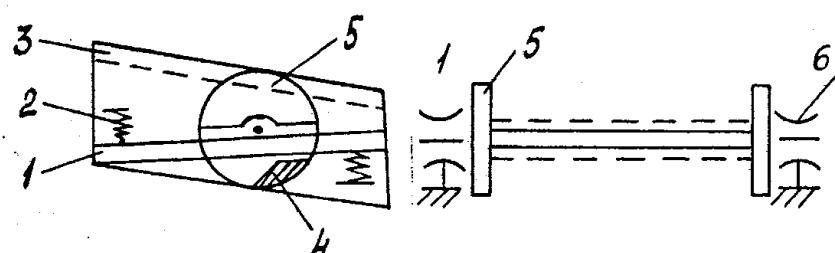


Рис. 5.1.24. Схема гирационного грохота.

но оси вала. Для уравновешивания движущейся массы короба на валу устанавливаются маховик с балансирующими грузами.

ГГ изготавляются различных размеров с одним или двумя ситами в одном коробе, который устанавливается с некоторым уклоном. Эксцентриковый вал приводится во вращательное движение от электродвигателя 6 через клиноременную пару, при вращении вала короб совершает круговые движения, за счет чего материал встряхивается и рассеивается.

Вибрационные грохоты. Получили название от инерционного привода ВГ (могут иметь 1, 2 или 3 сита различных размеров, производительности и назначения). Особенность этих грохотов заключается в приводном механизме и в обязательной установке короба на пружинящих опорах или пружинящих подвесках.

Вибрационный грохот, подобно гирационному, состоит из опорной рамы 1, пружинных опор или подвесок 2, короба с ситами 3, вала 4 с дебалансом 5, маховика 6 с регулятором дебаланса 7, шкива 8 и подшипников 9 (рис. 5.1.25). Амплитуда колебания зависит от величины общего дебаланса.

Производительность гирационных и вибрационных грохотов определяется по формуле:

$$Q = F g \gamma k l n m o p, \text{ т/час} \quad (5.1.34)$$

где Q — производительность грохota, т/час; F — рабочая поверхность сита, м^2 ; g — удельная производительность на 1 м^2 поверхности сита, $\text{м}^3/\text{час}$; γ — насыпной вес материала, $\text{т}/\text{м}^3$; k, l, m, n, o, p — поправочные коэффициенты (табл. 5.1.4 и 5.1.5).

Таблица 5.1.4

Удельная производительность грохota в зависимости от размера отверстий сита

Размер отверстий сита, мм	2,0 3,15 5,0 8,0 10 16 20 25 40 50 80 100
$g, \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час}$	5,5 7 11 17 19 25,5 28 31 38 42 56 63

Потребная площадь рассеивающей поверхности определяется по формуле:

$$F = \frac{Q}{g \gamma k l m n o r}, \text{ м}^2$$

В таблице приводится удельная поверхность g на 1 м² поверхности сита гириационных и вибрационных грохотов.

При расчете производительности односитных грохотов, рабочая площадь сита принимается:

$$F = 0,85 B Z \quad (5.1.36)$$

где B — ширина короба, м; Z — длина короба, м.

Если в каталогах указаны размеры сита, то коэффициент 0,85 опускается.

При расчете двухситных грохотов, эффективная рабочая поверхность нижнего сита принимается равной $0,7F$, где F — рабочая площадь верхнего сита.

При определении требуемой площади нижнего сита для выбора "к" и "l" надо знать содержание в питании зерен размером меньше половины отверстий сита и избыточных зерен размером больше отверстий сита.

Барабанные грохоты. Состоят (рис.5.1.26) из дырчатого вращающегося барабана 3, опорного устройства 1 и приводного механизма 4. Подлежащий фракционированию материал поступает через воронку 2, при вращении барабана силой трения увлекается на некоторую высоту, затем сползает вниз.

Т.к. барабан устанавливают с некоторым уклоном в сторону приемного бункера 5, частицы материала при движении вниз одновременно подаются вперед, к выводному концу барабана. При движении и происходит разделение материала на фракции (нижние — в бункер 6, а крупные, верхние — в бункер 5).

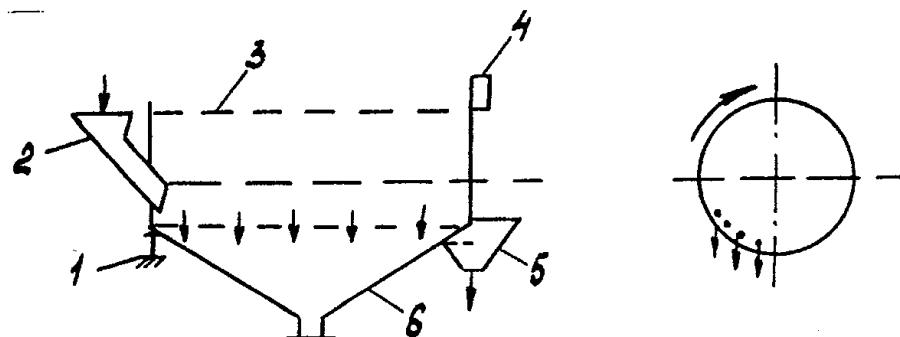


Рис. 5.1.26. Схема барабанного грохota.

Таблица 5.1.5
Поправочные коэффициенты к формуле определения производительности грохота

Коэффициенты	Условия грохочения	Показатель	Гранулометрия									
			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
k	Влияние мелких фракций	Содержание в питании зерен размером меньше половины отверстий сита, %										
		Значение k	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
l	Влияние крупных зерен	Содержание избыточных зерен в питании, %										
		Значение l	10	20	25	30	40	50	60	70	80	90
m	Эффективность грохочения, %											
		Значение m	40	50	60	70	80	90	92	94	96	98
n	Форма зерен	Форма зерен	Дробленый материал разный (кроме угля)	Зерна округлой формы (напр., морская галька)				Уголь				
		Значение n	1,0	1,25				1,5				
o	Влияние влажности	Влажность материала	Для отверстий сита меньше 25 мм						Для отверстий сита больше 25 мм			
			Сухой	Влажный	Колючийся	В зависимости от влажности						
		Значение o	1,0	0,75-0,85	0,2-0,6	0,9-1,0						

Сита могут быть изогнутыми, плоскими, многогранными, несколько сит — концентрическими (внутренние — крупные).

Эти грохоты находят применение при классификации мелко-зернистых материалов и устанавливаются в помещениях. Для крупных и среднекусковых материалов используют грохоты с последовательно установленными ситами (решетками).

Производительность:

$$V = 712n \operatorname{tg} 3B \sqrt{R^3 h^b}, \text{м}^3/\text{ч} \quad (5.1.37)$$

где B — угол наклона барабана; R — радиус барабана, м; h — высота слоя материала в барабане (принимается примерно равной двум размерам наибольших кусков, содержащихся в материале); n — скорость вращения барабана, об/мин.

Для создания нормативных санитарно-гигиенических условий труда в помещении для грохотов, они должны быть обеспечены надлежащей общей вентиляцией и отсосом пыли.

Контроль забивки и обрыв сеток грохотов осуществляется прибором Южмонтажавтоматизация, работа которого основана на принципе отбора пробы из потока материала, движущегося по подрешетному желобу с последующим определением максимальной крупности при помощи электродной решетки. По заданной программе включается пневматический вибратор для просеивания пробы через ячейки решетки, которые несколько больше размера сетки грохота. При исправной сетке весь материал проходит через контрольную электродную решетку, а в случае прорыва, появятся крупные куски и замкнут электроды датчика, вследствие чего срабатывает релейная схема.

5.1.8.3. Гидравлическая классификация

Гидравлическая классификация представляет процесс разделения смесей зерен разных размеров, форм, плотностей на продукты и классы по скоростям осаждения зерен в жидкой среде. Каждый продукт, получаемый при классификации, состоит из группы равно падающих зерен, т.е. зерен скорости падения которых одинаковы. Жидкость при классификации может находиться либо в движении, либо в состоянии покоя. Обычно для этой цели служит вода, но в тех случаях, когда она химически взаимодействует с материалом зерен, или когда ее плотность оказывается соизмеримой с плотностью этих зёрен, для классификации применяют и другие жидкости.

Процессы классификации пульп или суспензий (разделение твёрдых частиц по крупности на два класса) могут осуществляться под действием гравитационных или центробежных сил.

В основе процесса разделения твёрдых частиц в жидкой среде под действием гравитационных сил лежит закон Стокса. Этот закон выведен для одиночной шарообразной частицы, падающей в условиях ламинарного режима.

Скорость падения частицы по формуле Стокса может быть определена:

$$v = \frac{\rho_t - \rho_{\infty}}{18\mu} gd^2 \quad (5.1.38)$$

где ρ_t , ρ_{∞} — плотности твёрдых частиц и жидкости, $\text{г}/\text{см}^3$; μ — коэффициент вязкости, $\text{г}/\text{см}\cdot\text{с}$; d — диаметр частицы, см; g — ускорение свободного падения, $\text{см}/\text{с}^2$.

Время падения твёрдой частицы на высоту h может быть вычислено по формуле:

$$t = \frac{18h\mu \cdot 10^8}{g(\rho_t - \rho_{\infty})d^2} \quad (5.1.39)$$

где t — время осаждения частицы, с; h — высота осаждения частицы, см.

При движении частицы в центробежном поле (в стаканчиковой центрифуге) время классификации может быть определено по модифицированной формуле Стокса:

$$t = \frac{18\mu}{g(\rho_t - \rho_{\infty})w^2 d^2} \ln \frac{R_2}{R_1} \quad (5.1.40)$$

где R_2 , R_1 — расстояние от оси вращения до уровня слива и верхнего уровня, см; w — угловая скорость вращения ротора центрифуги $1/\text{с}$.

Скорость падения частицы, как и время классификации, могут существенно отличаться от расчётных. Причиной этого является нарушение ограничений, при которых выведена эта формула.

Отличие истинной скорости движения частицы от расчетной по Стоксу учитывается эмпирическим коэффициентом ϕ :

$$v^* = v^* \phi \quad (5.1.41)$$

Коэффициент ϕ может колебаться в значительных пределах ($\phi = 0,2 \pm 0,9$).

Скорость падения частиц (см. формулу 5.1.38) в жидкой среде зависит от физико-механических и физико-химических свойств зерен и среды классификации.

При одинаковых прочих условиях:

- 1) зерна большего размера падают с большей скоростью;
- 2) зерна, имеющие большую плотность, падают с большей скоростью;
- 3) зерна округленные имеют скорости падения большие, чем продолговатые, а продолговатые - большие, чем плоские;
- 4) пористые зерна и зерна с включенными в них пузырьками воздуха, вследствие уменьшения их веса, падают с меньшей скоростью;
- 5) зерна магнитные могут образовывать агрегаты, падающие быстрее индивидуальных зерен;
- 6) жидккая среда большей плотности, вследствие увеличения сопротивления движению зерен, уменьшает скорости их падений;
- 7) зерна падают быстрее в жидкостях с меньшей вязкостью, влияние вязкости проявляется относительно больше при падении зерен малых размеров;
- 8) жидкая среда, содержащая кислоты, соли и некоторые другие вещества, может вызвать коагуляцию, благодаря которой образующиеся агрегаты зерен будут падать быстрее, чем отдельные зерна, их слагающие.

Движущееся в жидкости тело преодолевает сопротивления, происходящие за счет трения жидкости о поверхность тела и за счет вихревых токов, образующихся у поверхности тела. Вязкость, уменьшающая внутреннюю подвижность частиц жидкости, способствует упорядочению движения, тогда как скорость стремится сделать его беспорядоченным. Движущей силой при падении зерна в процессе классификации является его вес в жидкости. В начальный момент, под действием этого веса тело падает ускоренно. Благодаря быстрому возрастанию сопротивления с увеличением скорости, движущая сила и сопротивление через короткий промежуток времени уравновешиваются, и с этого момента тело начинает двигаться с постоянной (конечной) скоростью.

Когда скорость движения тела мала, жидкость испытывает незначительное возмущение и только соприкасающийся с телом слой жидкости движется вместе с ним. В этом случае силы инерции жидкости и вихревые потоки оказывают на движение тела относительно малое влияние по сравнению с влиянием вязкости, и частицы жидкости имеют параллельно-струйное перемещение, называемое ламинарным. Преодолеваемое телом сопротивление определяется в этом случае, главным образом, вязкостью жидкости и называется сопротивлением вязкости. По Стоксу это сопротивление пропорционально скорости движения тела.

Когда скорость движения тела велика, происходит смещение частиц жидкости с пути тела и его кинетическая энергия расходуется преимущественно на преодоление инерции жидкости и создания благодаря этому вихрей и водоворотов. Влияние вязкости жидкости в этом случае относительно мало, и частицы жидкости имеют беспорядоченное движение. Такое сопротивление, испытываемое телом, называют турбулентным. По Ньютону, это сопротивление пропорционально квадрату скорости движения тела.

Когда зерна различных размеров, форм и плотностей осаждаются в жидкости или удерживаются в ней во взвешенном состоянии восходящим потоком. Падение зерен называется стесненным. Скорость падения зерен меньше, чем при свободном падении.

Если скорости падения зерен двух минералов различной плотности будут равны или, что то же, из смеси двух минералов будет получен продукт при одной и той же восходящей струе, то зерна легкого минерала в продукте будут крупнее зерен тяжелого минерала. Отношение среднего диаметра зерен легкого минерала, заключающихся в продукте, к среднему диаметру зерен тяжелого минерала, называется коэффициентом равнопадаемости.

5.1.8.4. Основы математико-статистической теории гидроклассификации микропорошков

Гранулометрический анализ порошков, направляемых на гидроклассификацию, а также классифицированных микропорошков, полученных в лабораторных и промышленных условиях, позволил д.т.н. В.Г. Казакову утверждать, что зерновой состав микропорошков с достаточной для практики точностью подчиняется закону нормального распределения и, следовательно, процесс получения микрошлифпорошков можно рассматривать с позиций математической статистики.

Нормальным распределением в математической статистике называют такое распределение, которое может быть вычислено по закону Гаусса-Лапласа:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}} \quad (5.1.42)$$

где y — ордината кривой распределения; x — заданное значение признака; \bar{x} — средняя арифметическая; σ — среднее квадратичное отклонение.

При введении понятия нормированного отклонения $(x - \bar{x})/\sigma = t$, уравнение кривой нормального распределения можно привести к виду:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2t^2}} \quad (5.1.43)$$

При $\sigma = 1$ получим каноническое уравнение:

$$\phi(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2t^2}} \quad (5.1.44)$$

Значения функции $\phi(t)$ являются табличными.

Для получения интегральной кривой распределения зернового состава необходимо вычислить нормированные отклонения, т.е.

$$t = (x - \bar{x})/\sigma \quad (5.1.45)$$

а также определить численное значение выражения

$$(N \cdot i)/\sigma \quad (5.1.46)$$

где N — численность ряда. В нашем случае — 100%; i — шаг при переборе текущей переменной; x — значения диаметров частиц, представленные данным зерновым составом (текущая переменная).

Из выражения (5.1.42) следует, что зерновой состав микропорошков можно охарактеризовать двумя величинами: среднеарифметическим значением фракции и среднеквадратичным отклонением (x , σ).

Рассмотрим порядок вычисления частот искомого распределения зернового состава на примере.

Пусть дано среднеарифметическое значение функции (медиана) $\bar{x} = 30,8$ мкм, среднеквадратичное отклонение $\sigma = 7,49$, $N = 100%$, $i = 1$, $(N \cdot i)/\sigma = (100 \cdot 1)/7,49 = 13,35$.

Заметим, что при выборе шага i достаточно малое, среднеарифметическое значение функции совпадает с медианой.

По смыслу определения среднеквадратичного отклонения с учетом уравнения (5.1.42) оно должно оказывать существенное влияние на распределение частиц в зерновом составе. Для определения этого влияния проведены исследования на вычислительной машине. В результате получен массив данных зерновых составов, отражающих влияние среднеквадратичного отклонения на зерновой состав при фиксированном значении величины среднеарифметической (медианы) зернового состава.

Зерновой состав принято характеризовать медианным значением зернового состава (d_{50}), трехпроцентным максимумом (d_3^{max}) и 94-95% максимумом ($d_{94(95)}$) на кривой распределения зернового состава.

Результаты исследований на ЭВМ (рис.5.1.27 и рис.5.1.28), по которым составлены графики $d_3^{\max} = d_3(\sigma)^{\max}$ и $d_{95}^{\min} = d_{95}(\sigma)^{\min}$ при d_{50} – idem, позволяет заключить:

- 1 – зависимости $d_3^{\max} = d_3(\sigma)^{\max}$ и $d_{95}^{\min} = d_{95}(\sigma)^{\min}$ являются практически линейными с углом наклона к оси абсцисс;
- 2 – лучи d_3^{\max} и d_{95}^{\min} при $\sigma = 0$ вырождаются в зерновой состав с частицами одинакового размера, что и следовало ожидать.

Таким образом, уменьшение среднеквадратичного отклонения ведет к получению более узкого зернового состава, а при $\sigma = 0$ зерновой состав вырождается в частицы одинакового размера, по величине равного медианному размеру.

Уменьшение среднеквадратичного отклонения продукта классификации и уменьшение отклонения процесса от нормального распределения обеспечивается путем:

- получения в продукте, подлежащем гидроклассификации более плотного и овализованного (приближающегося к шару) зерна. Достигается путем выбора способа и материала измельчения;
- обеспечения высокого отношения жидкого к твердому (Ж:Т) в процессе классификации с целью уменьшения влияния стесненного движения частиц. Следует учесть, что высокое отношение Ж/Т приводит к снижению производительности по классифицированному продукту. Поэтому обычно принимают $\text{Ж/Т} \geq 3$;
- обеспечения высокого качества воды. Достигается путем ее умягчения в катионитовых и анионитовых фильтрах. Высокое качество воды с использованием пептизаторов (например, жидкого стекла, пирофосфата натрия и др.) обеспечивают высокую диспергирующую способность, предотвращающую коагуляцию твердых частиц;
- обеспечения ламинарного потока при классификации. Достигается режимом гидроклассификации и конструкцией гидроклассификаторов.

В настоящее время математико-статистический подход к получению классифицированных микропорошков находится в стадии развития.

Первые попытки использования этого метода с целью настройки реальных аппаратурно-технических схем на оптимальный режим дали обнадеживающие результаты. Дальнейшее его развитие позволит рассчитывать и затем получать в производстве расчетный зерновой состав микропорошков.

Таблица 5.1.6.
Теоретическое распределение зернового состава
(теоретические частоты)

x	(x - \bar{x})	t = (x - \bar{x}) / σ	φ(t)	$\phi = \frac{N * i}{σ} φ(t)$	Теоретические частоты
58	27,20	3,63	0,00055	0,01	0,010
56	25,20	3,36	0,00141	0,02	0,04
54	23,20	3,10	0,00327	0,04	0,110
52	21,20	2,83	0,00727	0,10	0,280
50	19,20	2,56	0,01506	0,20	0,620
48	17,20	2,30	0,02833	0,38	1,280
46	15,20	2,03	0,05082	0,68	2,480
44	13,20	1,76	0,08478	1,13	4,490
42	11,20	1,50	0,12952	1,73	7,630
40	9,20	1,23	0,18724	2,50	12,240
38	7,20	0,96	0,25164	3,36	18,540
36	5,20	0,69	0,31443	4,20	26,510
34	3,20	0,43	0,36371	4,86	35,920
32	1,20	0,16	0,39387	5,26	46,290
30	- 0,8	-0,11	0,39654	5,29	56,900
28	- 2,8	-0,37	0,37255	4,97	67,050
26	- 4,8	-0,64	0,32506	4,34	76,070
24	- 6,8	-0,91	0,26369	3,52	83,550
22	- 8,8	-1,17	0,20121	2,69	89,340
20	-10,8	-1,44	0,14146	1,89	93,490
18	-12,8	-1,71	0,09246	1,23	96,250
16	-14,8	-1,98	0,05618	0,75	97,980
14	-16,8	-2,24	0,03246	0,43	98,990
12	-18,8	-2,51	0,01709	0,23	99,530
10	-20,8	-2,78	0,00837	0,11	99,800
8	-22,8	-3,04	0,00393	0,05	99,930
6	-24,8	-3,31	0,00167	0,02	99,980
4	-26,8	-3,58	0,00066	0,01	100,000

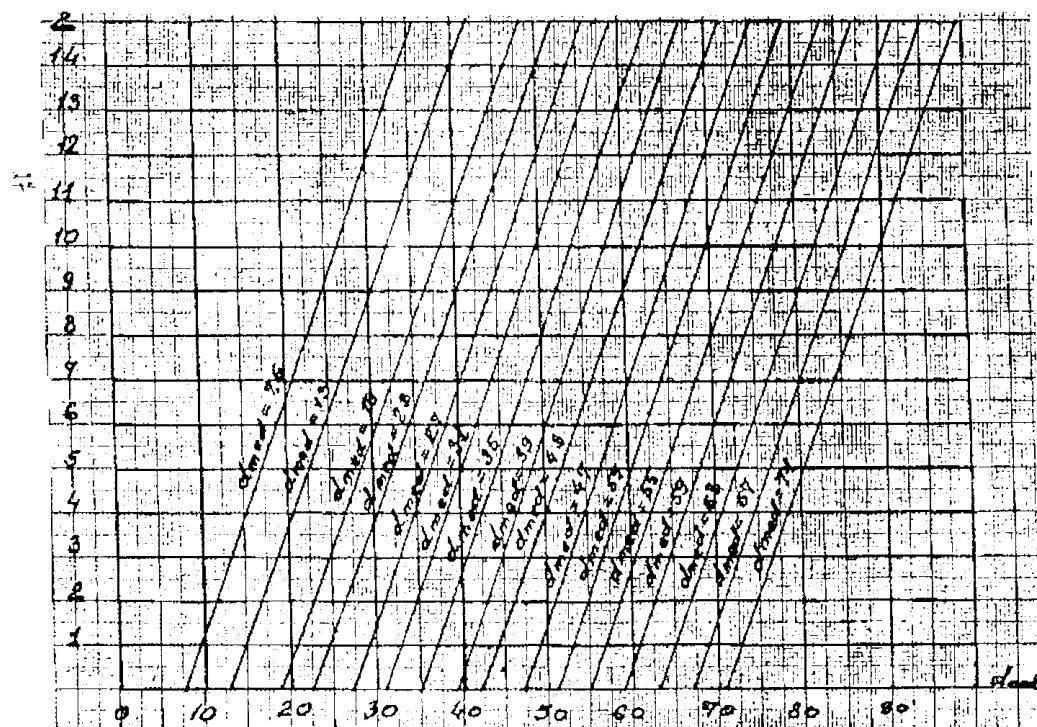


Рис. 5.1.27. Влияние среднеквадратичного отклонения на d_{S3}^{\max} в зерновом составе при d_{med} — idem.



Рис. 5.1.28. Влияние среднеквадратичного отклонения на d_{S95}^{\min} в зерновом составе при d_{med} — idem.

Научно обоснованное получение зернового состава во всем спектре зерновых составов, регламентируемых нормами, позволяет иметь желаемые воспроизводимые от партии к партии эксплуатационные характеристики.

5.1.8.5. Аппараты для гидравлической классификации

Процессы классификации пульп или суспензий (разделение твердых частиц по крупности на два класса) могут осуществляться под действием гравитационных или центробежных сил. К гравитационным классификаторам относятся: конусные и камерные гидравлические классификаторы, гидросепараторы, речные и спиральные классификаторы.

К центробежным классификаторам относятся гидроцилоны и центрифуги. Различают два основных типа гидравлических классификаторов: классифицирующие и бесшламливающие. В первых – классификация ведется путем подачи в них воды для образования восходящих потоков, под действием которых материал делится на ряд продуктов, называемых классами или фракциями.

По гидродинамическим условиям классификаторы подразделяются на классификаторы свободного и стесненного падения.

Обесшламливающие классификаторы служат для разделения того или иного материала на два продукта, называемые шламами или "нижним продуктом" и сливом. Они обычно работают без подачи свежей воды, производя классификацию только за счет действия воды, содержащейся в питании. Эти классификаторы широко применяются для предварительной подготовки материалов перед обогащением и для выдачи готовой продукции. Как при обогащении, так и в других отраслях промышленности, они применяются также в циклах измельчения для выделения из пульпы крупной части и используются для обезвоживания.

Увеличение крупности материалов для гидравлических классификаторов вызывает увеличение размера их разгрузочных отверстий, увеличение количества воды во фракциях и общее возрастание расхода воды при классификации. Крупность зерен, направляемых в слив, составляет 0,25-0,10 мм, что определяется соображениями производительности. Крупность материалов, обрабатываемых обесшламливающими классификаторами, в большинстве случаев от 0,25 мм и ниже, однако они применяются для классификации и более грубых материалов.

Нижние продукты обесшламливающих классификаторов менее свободны от шламов и обычно содержат до 10% твердого, крупностью ниже принятой для разделения, а сливы – до 10% твердого, крупностью выше ее.

Гидравлические классификаторы свободного падения. Характерной конструктивной особенностью классификаторов свободного падения является постоянная величина поперечного сечения устанавливаемых в них классифицирующих камер по всей их высоте. Эти классификаторы могут быть или в виде желоба или в виде чанов.

Классификаторы первого вида (называемые в отдельных случаях корытными, желобными) представляют собой обычные желоба, к днищу которых (непосредственно или через промежуточные камеры) на некоторых расстояниях друг от друга присоединены классифицирующие камеры. При введении промежуточных карманов, последние вделяются в дно желоба, и классифицирующие камеры присоединяются к их днищам.

Классификаторы второго типа (называемые иногда чановыми) состоят из относительно глубоких V-образного профиля продольговатых чанов и классифицирующих камер, присоединенных к их днищам.

Классификаторы первого вида дают некоторую экономию в высоте. Недостаток их заключается в том, что продукты их менее чисты, в них присутствуют шламы, а в продукты последних камер попадают крупные зерна. Этот недостаток особенно заметен, когда карманы классификаторов не глубоки и не в состоянии длительно удерживать материал.

В промышленных условиях классификаторы свободного падения не дают коэффициентов равнопадаемости, близких к теоретическим, а для классификаторов без карманов он значительно ниже теоретического. Благодаря худшему качеству продуктов, большему расходу воды и меньшей производительности классификаторы свободного падения обычно заменяются классификаторами стесненного падения.

Классификаторы вида "желобов без карманов". К этой группе относятся несколько конструкций машин. Наиболее типичен для данной группы классификатор, представленный на рис.5.1.29.

Он состоит из наклонного желоба, к которому прикреплено несколько классифицирующих камер 1, снабженных днищем 2. Вода поступает в камеры через трубы 3, часть ее уходит через разгрузочные отверстия 4 вместе с нижними продуктами, а часть поднимается через камеры в желоб. Скорости восходящих потоков регулируются потоком воды, подаваемой через трубы 3, и поднятием или опусканием диска 5, прикрепленным к трубкам 6, надетым на трубы 3 и удерживаемых в нужном положении винтами 7. В первой камере устанавливается максимальная скорость

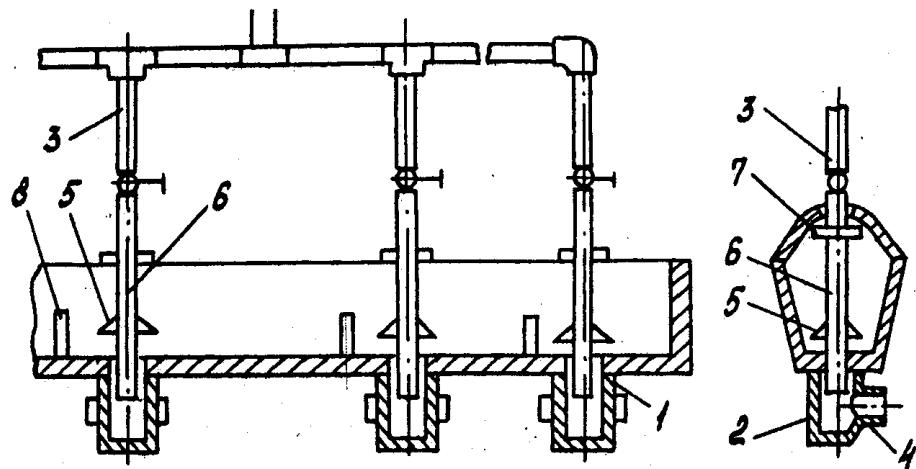


Рис. 5.1.29. Классификатор вида “желоб без карманов”.

восходящего потока, в последней — минимальная. Исходный материал вводится в классификатор в виде пульпы с достаточным количеством воды (около 75% от веса пульпы) и течет к первой камере, где скорость его уменьшается порогом 8. При протекании вдоль желоба происходит некоторое расслоение материала: более крупные и тяжелые зерна опускаются ко дну, осаждаются в первой камере и выводятся через отверстие 4, а зерна, не осевшие в первой камере, направляются во вторую. Процесс повторяется до тех пор, пока мелкие твердые частицы, в относительно медленно восходящем потоке последней камеры, не покинут классификатор.

Другая конструкция классификатора (рис. 5.1.30) состоит из наклонного желоба с рядом камер, снабженных перегородками 1. Через одну из боковых стенок каждой камеры вводится труба 2 для подачи напорной воды, а через противоположную стену посредством ниппеля 3 происходит разгрузка осевшего в камере

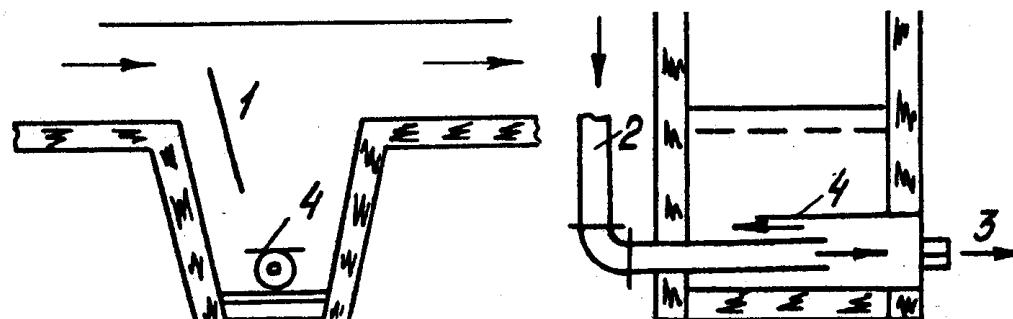


Рис. 5.1.30. Классификатор типа “желоб с камерами”.

продукта. Для предотвращения перемещения материалов по кратчайшему пути над разгрузочным отверстием внутри камеры поставлен щиток 4.

Классификаторы вида "желоб с карманами". Эти классификаторы характеризуются наличием в них достаточно больших, по площади сечения и глубине, карманов, вделанных в дно желобов и располагающихся над классифицирующими камерами. Такие карманы обеспечивают грубое расслоение материала до того, как он подойдет к классифицирующим камерам и удерживают зерна, подлежащие осаждению в камере. Недостаток карманов заключается в отложении твердой фазы на их стенках (рис.5.1.31). Такое отложение нарушает нормальный ход процесса и ухудшает качество продуктов. Стремление избавиться от отложений твердого привело к устройству карманов в виде каналов постоянного поперечного сечения по высоте и к появлению значительного числа, так называемых, трубчатых классификаторов.

Другая конструкция классификаторов с карманами состоит из желоба с рядом карманов, к дну которого крепятся классифицирующие трубы, снабженные в нижних концах вортексами. Схема приведена на рис.5.1.32.

Вода, входя тангенциально через боковую трубу, получает вращательное движение вокруг вертикальной оси и сохраняет его во время поднятия по классифицирующей трубе. Благодаря этому исключаются вихревые движения вокруг горизонтальной и

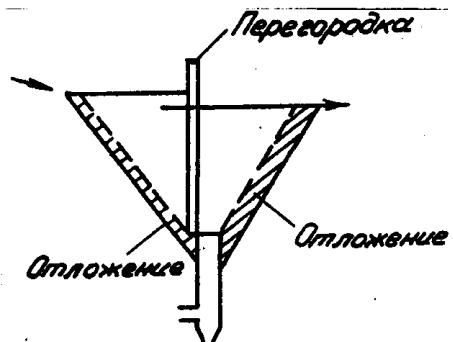


Рис. 5.1.31. Особенности работы классификатора типа "жёлоб с карманами".

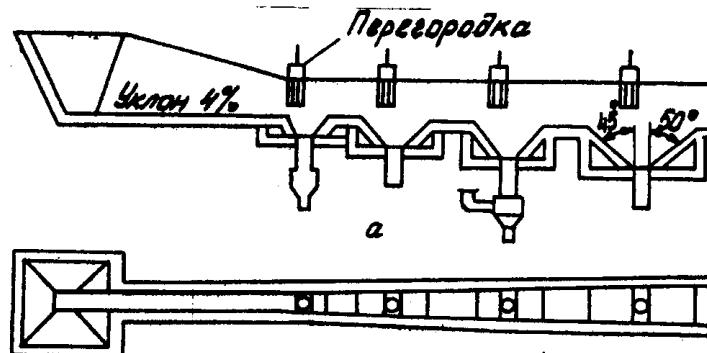


Рис. 5.1.32. Классификатор типа "жёлоб с карманами и вортексами".

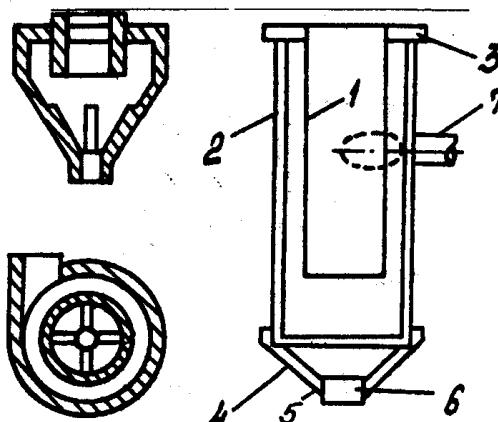


Рис. 5.1.33. Устройство заменяющее вортекс.

но через боковую трубу 7 и поступает в классифицирующую трубу 1 через нижний открытый конец.

Классификатор Риттингера (рис. 5.1.34) состоит из ряда карманов 1 и классифицирующих камер 2 в форме узких каналов. Ниже устроены приемники 3 для осаждающегося твердого, которое разгружается через отверстие 4 в нижних точках приемников. Напорная вода поступает в камеры через трубу 5 в одну из боковых стенок. В карманы помещены треугольного сечения призмы 6, грани которых параллельны стенкам карманов. Опусканьем или поднятием призмы производится изменение сечения наклонных каналов, образованных призмами и стенками карманов. Нужное положение призм находится в зависимости от требуемой скорости потока в карманах для перемещения данного количества твердого материала данной крупности.

Трубные классификаторы имеют камеры и карманы в виде труб, располагающихся обычно вертикально (рис. 5.1.35). Исход-

наклонной осей и ограничивается возможность попадания тонкого материала в нижние продукты.

Взамен вортексов возможно применять устройство, изображенное на рис. 5.1.33. Оно состоит из труб 1 и 2, верхние концы которых приварены к фланцу 3. Нижний конец трубы 2 снабжен коническим патрубком 4 с втулкой 5, имеющей разгрузочную трубу 6. Вода входит в трубу 2 тангенциаль-

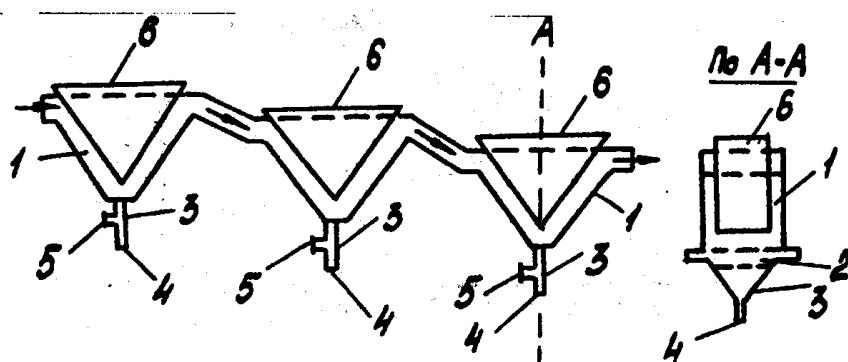


Рис. 5.1.34. Классификатор Риттингера.

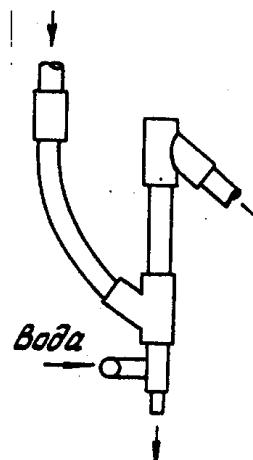


Рис.5.1.35. Трубные классификаторы.

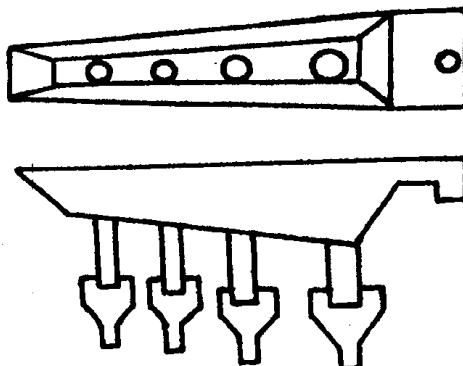


Рис.5.1.36. Классификаторы вида чанов.

ный материал поступает через боковые V- или T-образные патрубки, введенные в камеры. Карманы образуются продолжением труб. Эти классификаторы выдают два продукта - нижний и слив, а когда требуется разделение материала на несколько фракций, устанавливается батарея таких классификаторов. Трубные классификаторы помимо классификации применяют также для обогащения.

Классификаторы вида чанов. В этих классификаторах желоба заменяют чанами. Классифицирующие камеры часто устанавливаются непосредственно у дна чанов. Наличие чана обеспечивает лучшее отделение крупной фракции (рис.5.1.36).

Гидравлические классификаторы стесненного падения. Характерной конструктивной особенностью классификаторов стесненного падения является непостоянство поперечного сечения классифицирующих камер, которые на нижних концах имеют сужения. Схематически формы классифицирующих камер стесненного падения изображены на рис.5.1.37. Они могут иметь вид желобов или чанов. Преимущества и недостатки обоих видов классификаторов такие же, как и для классификаторов свободного падения.

Классификаторы вида желобов. Классификаторы вида желобов получают из аналогичных классификаторов свободного падения (см.рис.5.1.32) заменой классифицирующей камеры постоянного сечения на камеру переменного сечения (рис.5.1.38) путем присоединения к нижнему концу камеры 1 переходного патрубка и трубы меньшего диаметра, на нижнем конце которого устанавливается вортекс 3. Такое изменение вызывает снижение произ-

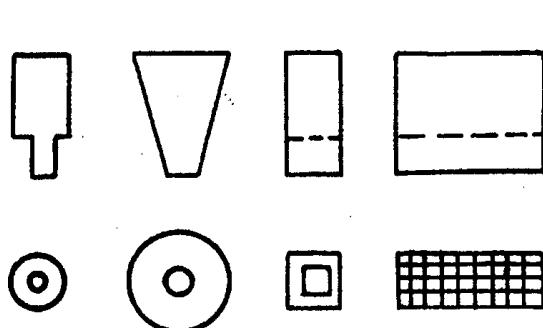


Рис. 5.1.37. Классифицирующие камеры стесненного падения.

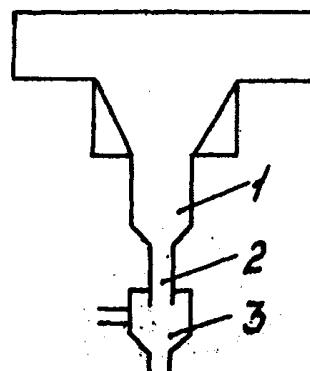


Рис. 5.1.38. Классификаторы вида желобов.

водительности, но она восстанавливается, когда диаметр камеры 1 увеличен. В этом случае камера 1 служит в качестве сусpenзионной, а труба 2 – классифицирующей.

Существуют классификаторы и других конструкций, состоящие из желоба и ряда классифицирующих камер.

Классификаторы вида чанов. В современной практике классификаторы вида чанов применяются чаще, чем классификаторы вида желобов. Они имеют автоматическую разгрузку продуктов, высокую эффективность классификации и позволяют использовать центробежные силы при классификации.

На рис. 5.1.39 приведена схема классификатора, использующего действие центробежных сил. Он состоит из двух концентрических труб 1 и 2, в промежутке между которыми находится спираль. Оба конца внутренней трубы 2 перекрыты коническими головками 3, а нижний конец внешней трубы снабжен переходным конусом 4. У верхнего конца внешней трубы имеется труба 5, через которую разгружается крупная фракция классификатора. На внешней трубе установлен конус

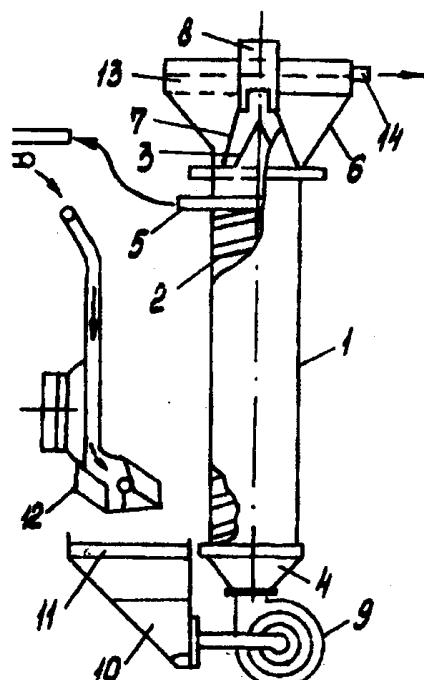


Рис. 5.1.39. Классификатор, использующий действие центробежных сил.

6, снабженный внутренней воронкой 7, входящей узким концом в трубу 8. Воронка 7 установлена так, что над спиралью классификатора образуется два кольцевых канала: внешний узкий канал — у стенок внешней трубы классификатора и внутренний, более широкий — у стенок внутренней трубы. Подача материалов в классификатор производится центробежным насосом 9, подключенным к зумпфу 10. Зумпф снабжен сеткой 11 и питается желобом 12.

Классификатор работает следующим образом: исходный материал загружается в желоб, здесь разбавляется водой до нужной консистенции и затем идет в зумпф через сетку, на которой задерживаются случайные предметы. Из зумпфа пульпа поступает в насос, нагнетающий ее в классификатор. Передвигаясь по спирали с большой скоростью, пульпа подвергается действию центробежной силы, за счет чего более тяжелые зерна отбрасываются к периферии, а более легкие располагаются ближе к центру. У верхнего конца трубы классификатора происходит разделение пульпы на две части кольцевой кромкой воронки 7, благодаря чему более разжиженная, несущая легкие зерна, пульпа направляется в центральные части конуса, а менее разжиженная, несущая более тяжелые зерна, входит у стенок его. Под действием потоков воды в конусе происходит окончательное выделение из пульпы зерен нужного размера и удаление их в слив через периферический желоб 13 в сливную трубу 14. Более тяжелые зерна при этом осаждаются у стенок конуса вместе с зернами, поступившими через внешний кольцевой канал. В результате этого скопления возрастает сопротивление движению пульпы в конусе через канал и часть ее, несущая наиболее тяжелые и крупные зерна, направляется через разгрузочное отверстие классификатора.

Классификатор предназначен, главным образом, для разделения тонкодисперсных материалов и может быть применен в циклах измельчения.

Гидроциклоны (рис. 5.1.40) обладают высокой производительностью, так как разделение по крупности в них осуществляется под действием центробежных сил. Они компактны и кон-

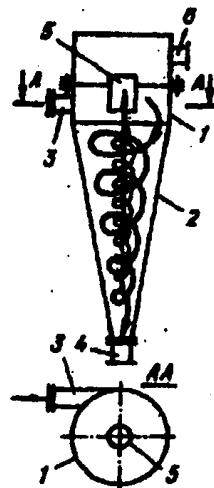


Рис. 5.1.40. Гидроциклон. 1 — цилиндрическая часть корпуса; 2 — коническая часть корпуса; 3 — штуцер для ввода пульпы; 4 — штуцер для вывода песков; 5 — сливной патрубок; 6 — штуцер для вывода слива.

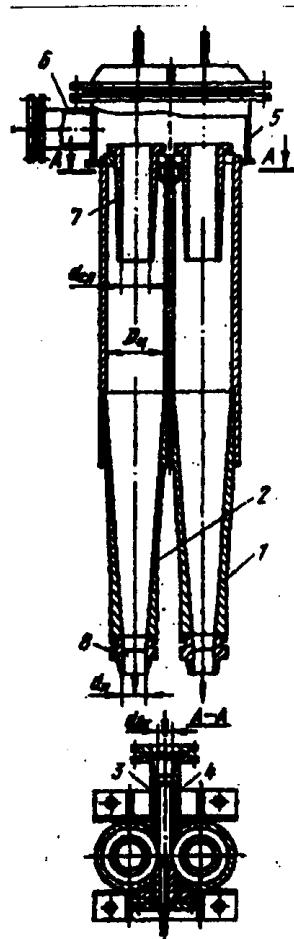


Рис. 5.1.41. Бинарный гидроциклон. 1,2 — спаренный блок гидроциклона, 3 — входная насадка, 4 — труба для выхода пульпы, 5 — корпус гидроциклона, 6 — труба для вывода сливов, 7 — сливная насадка, 8 — песковая насадка.

структурно просты. Корпус гидроциклона состоит из цилиндрической и конической частей.

Пульпа под давлением тангенциально подводится в цилиндрическую часть корпуса. Центробежными силами более крупные частицы прижимаются к стенке и внешним потоком выносятся через нижний конец конической части. Мелкие фракции внутренним вращающимся потоком выносятся вверх и удаляются через штуцер в цилиндрической части корпуса.

Чем меньше размеры гидроциклона, тем более тонкие фракции твердого выводятся со сливом. Для повышения износостойчивости гидроциклоны футеруются резиной или каменным литьем. В последнее время для футеровки стали использовать карбид кремния или бора, а также пластмассы, что повышает износостойчивость в 8-10 раз.

Бинарные гидроциклоны представляют собой сдвоенные гидроциклоны с общим входным патрубком и патрубком для выхода осветленной суспензии.

Каждый корпус имеет отдельную сливную и песковую насадки. Пульпа в верхней части распределяется на два параллельных потока. Крупные фракции выводятся через песковые насадки, а осветленная суспензия поднимается и попадает в сливную камеру. Производительность гидроциклона по исходной пульпе (Q , л/мин) можно рассчитать по формуле Механобра:

$$Q = S d_b d_c \sqrt{gP} \quad (5.1.47)$$

где d_b — эквивалентный диаметр входного отверстия, см; d_c — диаметр сливного отверстия, см; g — ускорение свободного падения, см/ s^2 ; P — давление, под которым подается пульпа, кгс/ cm^2 .

В производстве абразивных микропорошков используются различные модификации конусных гидроклассификаторов. Подробнее они описаны в главе 5.4.

Таблица 5.1.7.

Техническая характеристика литых гидроциклонов из чугуна

Диаметр гидроциклона, мм	Эквивалентный диаметр питающего устройства, мм	Диаметр шламового отверстия, мм	Диаметр пескового отверстия, мм	Производительность при напоре в 1 атм, м ³ /ч
150	24-40	40-70	12-50	9-25
250	40-60	50-100	17-75	18-55
360	50-70	70-150	24-100	32-100
500	60-100	100-125	34-150	55-200
710	155-175	150-300	48-150	215-2500

Классификатор-гидратор является комбинацией классификатора и сгустителя. Существенная его особенность заключается в наличии циркуляционного движения материалов.

Классификатор (рис.5.1.42) состоит из двух цилиндрических чанов: верхнего 1, большого диаметра, снабженного коническим днищем с отверстием в центре, и нижнего 2, присоединенного к днищу верхнего. Верхний чан снабжен периферическим сливным желобом 3, а нижний — трубой 4, передающей слив в верхний чан. Оба чана имеют боковые отверстия 5 и 6, служащие для выпуска продуктов из классификатора. Каждый чан имеет агитационный механизм, который состоит из закрепленных на вертикальном валу, крестообразно расположенных труб с рядом насадок, укрепленных под углом к оси труб и днищу чана. Агитационный механизм верхнего чана приводится во вращение за счет движения по нему пульпы, перекачиваемой центробежным насосом. Насос помещен внутри полого вертикального вала и приводится в движение электродвигателем. Всасывающие окна 7 насоса расположены выше уровня труб агитационного механизма, и насос создает только циркуляцию пульпы нижних горизонтов верхнего чана. Агитационный механизм нижнего чана вращается за счет подачи в него свежей воды под напором по трубе 8. Эта вода из нижнего чана уходит в верхний двумя путями: через центральное отверстие в дне верхнего чана и через боковое сливное отверстие. Исходный материал поступает в верхний чан вблизи его центра через питающую трубу 9.

Классификатор работает следующим образом: поступающий материал прежде всего подвергается воздействию восходящих

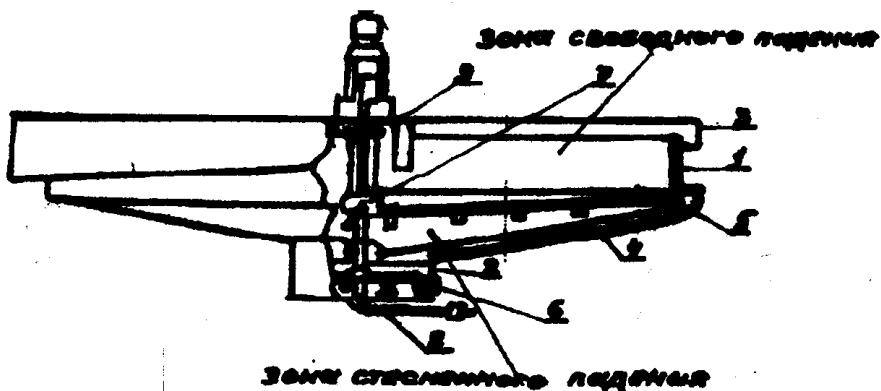


Рис. 5.1.42. Классификатор-гидратор.

потоков в зоне, расположенной выше горизонта всасывающих окон насоса; оставшиеся во взвешенном состоянии частицы выносятся из классификатора в виде окончательного слива, а осадившиеся переходят во вторую зону, в которой находится агитационный механизм. Вытекающая из насадок пульпа производит взмучивание материалов и создает восходящие потоки, за счет чего происходит дополнительная классификация. Наиболее тяжелые и крупные частицы при этой обработке направляются к центральному отверстию чана, а наиболее легкие и мелкие — переходят в выше лежащую зону и затем выносятся в слив. Частицы промежуточные могут быть удалены из классификатора в виде самостоятельного промежуточного продукта через отверстия 5 в боковых стенках чанов. При надлежащем расположении этих отверстий на разных горизонтах из классификатора можно выдавать более одного промежуточного продукта.

5.1.8.6. Обесшламливающие классификаторы

Реечные и спиральные классификаторы относят к механическому типу классификаторов.

Механические классификаторы применяются главным образом для следующих операций:

- предварительной классификации при измельчении;
- разделения материала на зернистую часть и шламы при обработке руд и углей гравитационными процессами;
- выделения отвальных шламов;
- обезвоживания.

Общим недостатком механических классификаторов является низкий коэффициент полезного действия. Механические классификаторы используют, главным образом, для классификации

продуктов измельчения, получаемых в мельницах, и работают с ними в замкнутом цикле. При получении тонких фракций, слив классификатора является готовым продуктом, а материал, состоящий из более крупных частиц, возвращают в мельницу на доизмельчение. Мельницы и классификаторы должны замыкаться или без промежуточных транспортных средств, или с минимальным их количеством.

Из всех типов механических классификаторов наибольшее распространение получили два: спиральные и реечные. Эффективность классификации реечного и спирального классификатора равноцenna.

Выбранный классификатор должен обеспечить требуемую производительность по сливу при кондиционной крупности частиц в сливе.

Реечный классификатор. В реечных классификаторах (рис. 5.1.44) транспортирование материала в корыте коробчатого сечения, установленном наклонно под углом 12–18°, осуществляется рамами со скребками, совершающими возвратно-поступательное движение. Периодически опускаясь на дно короба, рамы

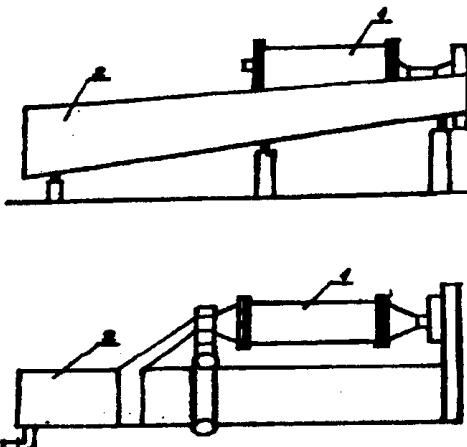


Рис. 5.1.43. Мельница в замкнутом цикле с классификатором. 1 – шаровая мельница; 2 – реечный классификатор.

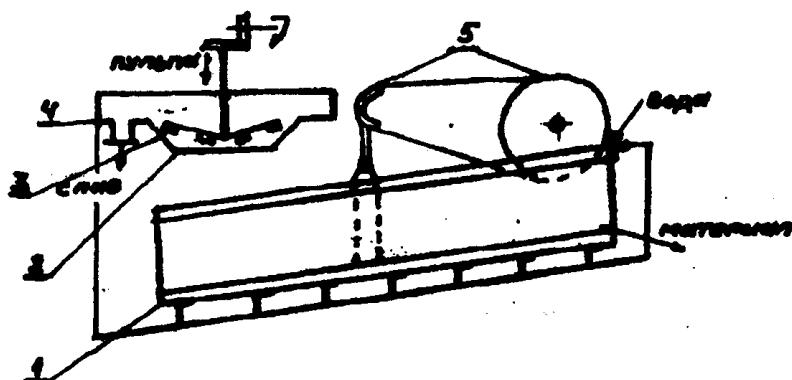


Рис. 5.1.44. Транспортирование материала в реечных классификаторах. 1 – реечный классификатор; 2 – конусная чаша; 3 – гребки; 4 – кольцевой желоб; 5 – механизм возвратно-поступательного движения рамы с рейками.

перемещаются на некоторое расстояние вверх, сгребая осевший материал, после чего поднимаются над дном и, приподнятыми, перемещаются в обратном направлении, не задевая осевший материал. Затем гребки опускаются на дно короба, и цикл повторяется.

Выпускают речные классификаторы четырех типов: легкого, среднего, тяжелого и многозонные. Речные классификаторы тяжелого типа отличаются от обычных речных классификаторов увеличенной длиной хода грабель и более высокими скребками. Поэтому речные классификаторы тяжелого типа имеют более высокую производительность.

Речные классификаторы более прочны по конструкции и более надежны в эксплуатации.

Производительность классификатора по сливу зависит от крупности слива, удельного веса исходного материала, гранулометрического состава исходного материала, особенно содержания тонкодисперсных или полуколлоидных фракций, оказывающих большое влияние на вязкость и плотность пульпы.

На ход процесса классификации, а, следовательно, и на производительность классификатора, при значительном содержании в пульпе тонкодисперсных фракций оказывают большое влияние процессы пептизации и коагуляции.

Производительность речных классификаторов определяется по нормам удельных нагрузок на 1 погонный метр ширины классификатора. Допустимые нагрузки речных классификаторов на руде с удельным весом 2,6-2,7, со средним содержанием тонкодисперсных фракций в условиях работы при оптимальном разбавлении слива и при измельчении до 95% минус 0,15 мм, приведены в табл.5.1.6. При других условиях работы необходимо вводить поправки на крупность слива, удельный вес, свойства руды и на разбавление слива.

Таблица 5.1.8

Средняя удельная производительность речных классификаторов на рудах с удельным весом 2,6-2,7 при классификации по крупности 0,15 мм

Тип классификатора	Легкого типа	Среднего типа	Тяжелого типа	Многозонный
Удельная производительность, т/сутки, на 1 м ширины корыта: по сливу	125	160	160	160

Таблица 5.1.9
Техническая характеристика реечного классификатора

Размеры корыта, В x Z, мм	Число гребковых рам	Угол наклона, град.	Число качаний в минуту	Длина хода грабель, мм	Мощность электродви- гателя, кВт	Общий вес, т
350x3000	1	10-15	16-25	220	1,0	0,64
700x4500	1	10-15	12-30	310	2,8	1,61
1400x5500	2	10-15	16-21	310	4,5	3,95
1800x7200	2	10-15	16-21	310 300	4,5	6,50
2400x8500	2 2	10-15	16-30	300	10,0	11,60
3000x8500		10-15	16-30		10,0	12,40

Сpirальный классификатор. Отличается от реечного классификатора механизмом перемещения песков, которым служит медленно вращающаяся винтовая спираль (рис.5.1.45).

Промышленностью выпускаются спиральные классификаторы двух типов: с непогруженной спиралью (верхняя часть спирали выше зеркала слива пульпы) и с погруженной спиралью (нижняя часть спирали вблизи сливного порога полностью погружена в пульпу). Оба типа классификаторов могут быть одно- и двухспиральными. Классификаторы с погруженной спиралью, как правило, применяются для более тонких частиц (<100 мкм). Угол наклона изменяется от 12 до 18,5°. Скорость вращения спиралей обратно пропорциональна крупности частиц в сливе и лежит в пределах от 1 до 7 об/мин.

Эффективность и производительность спиральных классификаторов определяются углом наклона корпуса, числом оборотов спирали, зерновым составом песков и весовым отношением жидкого к твердому (Ж/Т) в пульпе.

Спиральные классификаторы обладают некоторыми преимуществами перед реечными: простотой конструкции, возможностью остановки и пуска без разгрузки песков, более спокойной зоной классификации, способствующей получению равномерного слива. Техническая характеристика спиральных классификаторов приведена в табл.5.1.10.

Производительность спиральных классификаторов по пескам (Q_p , т/сут) рассчитывается по формуле:

$$Q_p = 135mD^3nk \quad (5.1.48)$$

Таблица 5.1.10
Характеристика спиральных классификаторов

Габариты, мм		Скорость вращения спирали, об/мин.	Мощность электродвигателя привода спирали, кВт	Производительность, т/сут		Примечание
				по сливу	по пескам	
Диаметр спирали	длина корпуса					
1500	8200	2,0-5,8	4,5-10	240 ^{*1}	1300-2600	Односпиральный с непогруженной спиралью
2400	9200	2,6-5,2	7-14	580 ^{*1}	4600-9300	"-
3000	12500	1,5-3,0	20-28	895 ^{*2}	5460-10920	С погруженной спиралью
1500	10100	3,5-7,0	4,5-7,0	183,5 ^{*2}	1600-3200	То же
2400	14000	2,0-4,0 1,0-	9-14	390 ^{*2}	3500-7000	"-
3000	15500	3,0	12-25	670 ^{*1}	3350-10000	Двухспиральный с погруженной спиралью
2000	8400	3,1-6,1	14-28	800 ^{*1}	6000-12000	То же
2400	9200	2,5-5,2	14-28	1100 ^{*1}	9000-18600	С погруженной спиралью
3000	12500	1,5-3,0	28-40	1560 ^{*2}	7500-15000	То же
1500	10100	3,4-6,85	6,5-10	367 ^{*2}	3000-6000	"-
2000	13000	2,5-5,0	12,5-20	640 ^{*2}	5000-10000	
2400	14000	2,0-4,0	18-28	892 ^{*2}	7000-14000	

*1) Для материала плотностью 2,65 г/см³ при крупности частиц 150 мкм.

*2) Для материала плотностью 2,7 г/см³ и 75 мкм.

где m — число спиралей в классификаторе; D — диаметр спирали, м; n — скорость вращения спирали, об/мин; k — коэффициент, учитывающий плотность материала.

Значение коэффициента "k" в зависимости от плотности материала может быть определено из соотношения:

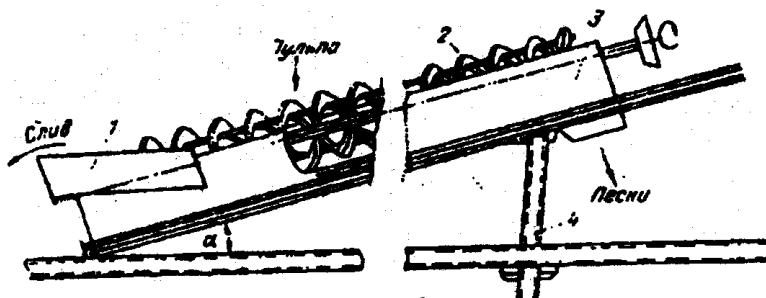


Рис. 5.1.45. Спиральный классификатор. 1 — сливной порог; 2 — винтовая спираль; 3 — корытообразный корпус; 4 — механизм подъема.

$S, \text{ г}/\text{см}^3$	2,7	3,0	3,3	3,5	4,0	4,5
k	1,00	1,17	1,23	1,43	1,67	1,96

Расчет производительности по сливу ($Q_c, \text{ т}/\text{сут}$) для классификаторов с непогруженной спиралью определяется по формуле:

$$Q_c = m k k_{cl} (94D^2 + 16D) \quad (5.1.49)$$

а с погруженной спиралью:

$$Q_c = m k k_{cl} (75D^2 + 10D) \quad (5.1.50)$$

где k_{cl} — коэффициент, учитывающий крупность твердой фазы в сливе, значение которого приведено в табл. 5.1.11.

5.2. Технология шлифовальных материалов из карбида кремния

Шлифовальный материал (шлифовальное зерно и шлифовальные порошки) получают в процессе многостадийных технологических операций. Исходным материалом при производстве шлифовального зерна зеленого карбида кремния марок 63С и 64С зернистостей 63-6 является кусок карбида кремния крупностью менее 400 мм. Крупным и средним дроблением (рис. 5.2.1) кусок менее 400 мм доводят до фракции минус 10 мм. В качестве измельчительных

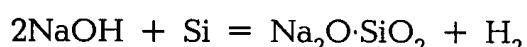
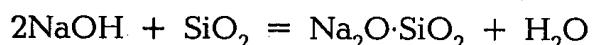
Таблица 5.1.11
Значения коэффициента k_{cl}

Тип классификатора	k_{cl} для размера граничных зерен, мм							
	0,4	0,3	0,2	0,15	0,1	0,074	0,053	0,044
С непогруженной спиралью	1,95	1,70	1,46	1,00	0,66	0,046	-	-
С погруженной спиралью	-	-	-	2,20	1,60	1,00	0,57	0,35

аппаратов на стадии крупного дробления используется щековая дробилка, на стадии среднего - валковая дробилка. После грохота фракция минус 10 мм перерабатывается в стержневой мельнице, где осуществляется мокрый помол. Для поддержания стабильной плотности в мельницу подается вода. Мельница работает в замкнутом цикле с классификатором. В стержневой мельнице карбид-кремниевый материал измельчается до фракции минус 800 мкм. В речном классификаторе происходит разделение на фракции минус 63 мкм ... плюс 63 мкм и частичное удаление графита в слив. Слив классификатора с частицами размером минус 63 мкм отводят в зумпф, а пески фракции плюс 63 мкм подают на грохот мокрого рассева, где происходит разделение по фракции 800 или 600 мкм.

Для повышения эффективности грохочения, на грохот из брызгал подают техническую воду. Сходы грохota поступают самотеком на доизмельчение в стержневую мельницу. Просевы грохота поступают в речный классификатор для обезвоживания, слив из которого направляют в зумпф, а песок — на ленточный фильтр. В случае необходимости производят очистку материала от химических примесей. Тогда пески речного классификатора подвергают химическому обогащению. Такая необходимость определяется тем, что при измельчении куска карбида кремния часть примесей (кремний, кремнезем, железо) переходит в шлифматериалы, образуя поверхностные пленки и механическую смесь. Как правило, химическую очистку материала проводят в две стадии: на первой стадии (щелочное обогащение) в раствор переходят примеси кремния и кремнезема, на второй (кислотное обогащение) — металлические корольки намолотого железа и ферросплава.

Щелочное обогащение. В процессе щелочного обогащения кремний и его оксиды взаимодействуют со щелочью по следующим реакциям:



Щелочное обогащение проводится в непрерывно действующей батарее последовательно соединенных мешалок — реакторов. Обогащение ведется в 3-5%-ном растворе натриевой щелочи. Процесс характеризуется интенсивным выделением водорода и пенообразованием. Частично карбид кремния флотируется пузырьками водорода, которые приводят к образованию пены. Перелив пены через аппараты снижает эксплуатационную надежность схемы. Для снижения этого вредного влияния водорода предлага-

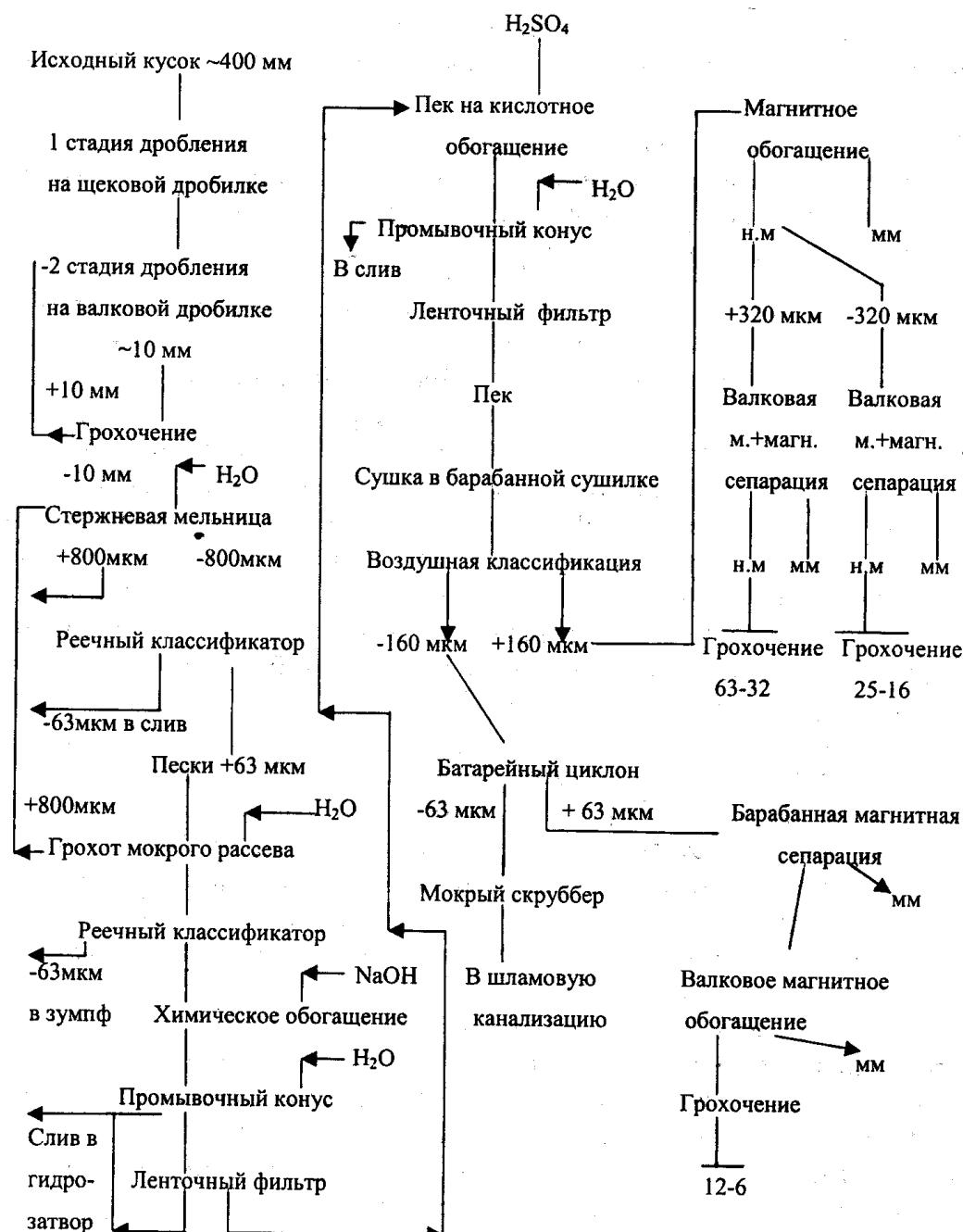
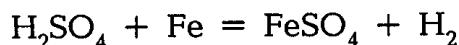


Рис. 5.2.1. Технологическая схема производства щлифзэрна и шлифпорошков карбидом кремния.

ется раствор щелочи подавать пятью порциями с наращиванием концентрации раствора от 0,5 до 3-5%. Обогащенный материал подают в промывочный конус, где ведут его отмывку водой от щелочи. Слив конуса направляют в гидрозатвор, а пески — на ленточный вакуум-фильтр для отмычки от щелочи и от продук-

тов реакции. Отмытый от щелочи спек срезается ножом с ленты вакуум-фильтра и далее элеватором направляется в аппарат кислотного обогащения.

Кислотное обогащение. В процессе кислотного обогащения железо, образующееся, главным образом, от намола из мелющих тел взаимодействует с серной кислотой по реакции:



Кислотное обогащение проводится в аппаратах, аналогичных аппаратам щелочного обогащения. Концентрация серной кислоты в сфере реакции составляет 2-5%. Необходимая реакционная температура (60 °C) достигается подачей пара в аппарат. Техническая серная кислота подается в аппарат стаканчиковым питателем. Обогащенный материал из кислотного реактора выгружается на ленточный вакуум-фильтр для обезвоживания, отмывки от кислоты и от продуктов реакции. Для промывки на фильтре используется вода с температурой 70-80 °C. Параметры режима отмывки от кислоты и обезвоживания: вакуум на вакуум-фильтре не менее 50 кПа, содержание влаги в пеке не более 12% и вакуум на вакуум-насосе – 60-80 кПа.

Фильтрат щелочного и кислотного обогащения собирается в гидрозатворе, после чего отводится на станцию нейтрализации. Для регенерации фильтровальной ткани на холостую часть ленты из брызгал подают воду со стороны приводного барабана вакуум-фильтра. Отмытый от кислоты и обезвоженный пек кислотного фильтра поступает в барабанную сушилку, а с нее – самотеком на вибрационный транспортер, по которому его подают в воздушный сепаратор.

Сушка шлифматериала. Сушку шлифовального зерна и шлифовальных порошков ведут в барабанной прямоточной сушилке. Параметры работы: температура в форкамере сушильной печи - 650...800 °C; температура отходящих газов – 150...220 °C; температура материала на выходе из сушильного барабана – 100...130 °C; температура материала на выходе из холодильника - не более 70 °C; расход газа – 45...75 м³/ч.

Воздушная сепарация. Высушенный материал из барабанной сушилки в смеси с воздухом из системы пневмотранспорта, подают в воздушный сепаратор. В воздушном сепараторе происходит разделение потока на минус 160 мкм плюс 160 мкм. Фракция минус 160 мкм поступает в батарейный циклон, где происходит деление на минус 160 мкм плюс 63 мкм и минус 63 мкм. Из батарейного циклона фракция минус 160 мкм плюс 63 мкм направляется на выделение шлифпорошков.

Воздушная смесь с фракцией минус 63 мкм из батарейного циклона поступает в мокрый скруббер. Слив отводят в шламовую канализацию, а очищенный воздух уходит в атмосферу. Разгрузка пневмосепаратора (фракция плюс 160 мкм) поступает на магнитное обогащение. Воздушную сепарацию ведут в режиме: содержание фракции минус 160 мкм в разгрузке сепаратора 5%, содержание фракции минус 160 мкм в разгрузке циклона 25%, количество твердого в сливе скруббера 2 г/л, давление воды, поступающей в скруббер 0,2-0,4 МПа.

Магнитное обогащение. Магнитная сепарация предназначена для удаления магнитных примесей, представляющих собой различные включения в кристаллах, а также частицы, попадающие от намола стальных стержней, стальной арматуры мельницы и футеровки.

Фракция плюс 160 мкм подвергается обогащению в барабанном сепараторе. Магнитный материал из барабанного сепаратора через бункер отводится в отвал. Немагнитный материал направляют через грохот распределительного рассева, где он классифицируется на фракции плюс 320 мкм и минус 320 мкм. Эти фракции раздельно проходят через валковые электромагнитные сепараторы. Немагнитный материал фракции плюс 320 мкм направляют на виброгрохот для рассева на зернистости N 63-32. Сходы грохотов направляют на доизмельчение в стержневую мельницу и на производство микропорошков М63-М3. Немагнитный материал фракции минус 320 мкм валкового сепаратора подают на виброгрохот для рассева на зернистости N 25-16. Магнитная фракция, отделённая на валковых сепараторах, используется для производства оgneупорных плит.

Сходы грохата плюс 320 мкм поступают на рассев для получения зернистостей N 63-32. Параметры режима магнитной сепарации фракции плюс 160 мкм: сила тока для роликового сепаратора – 2...4 А, содержание магнитного материала барабанного сепаратора – 20%, роликового сепаратора – 0,7%, в немагнитном продукте барабанного сепаратора – $0,15 \pm 0,05\%$ и роликового сепаратора – 0,015...0,15%. Напряженность магнитного поля барабанного сепаратора составляет 1150-1250 Э, а роликового – 3000-4000 Э.

Фракция минус 160 мкм обогащается в барабанном магнитном сепараторе. Немагнитный материал после барабанного сепаратора направляется в валковый электромагнитный сепаратор. Магнитная фракция барабанного сепаратора отводится в отвал, а валкового сепаратора используется в качестве раскислителя стали. Немагнитная фракция валкового сепаратора поступает на

шестидечный грохот для рассева на зернистости N 12-16. Магнитная сепарация фракции минус 160 мкм проводится при следующих режимах: сила тока в роликовом сепараторе 1,5...3,4 А, содержание магнитного материала барабанного сепаратора 20%, роликового сепаратора – 0,6%. В немагнитном материале барабанного сепаратора количество магнитного материала $0,20 \pm 0,05$ и $0,05...0,15\%$. Напряженность магнитного поля для барабанного сепаратора должна быть 1200-1300 Э, роликового – 2000...3000 Э.

Рассев шлифзерна. Сходы грохота (фракция плюс 200 мкм) собираются в бункер для последующего рассева на зернистости N 25-16. Просевы (фракция минус 63 мкм) являются готовой продукцией. Полученные в схеме переработки шлифзерно зернистостей N 63-16 и шлифпорошки зернистостей N 12-6 через соответствующие бункера поступают в контейнеры. Качество шлифзерна N 63-16 и шлифпорошков N 12-6 контролируется на зерновой состав, химический состав, содержание магнитного материала и абразивную способность.

5.3. Технология шлифзерна и шлифпорошка нормального электрокорунда

Кусок нормального электрокорунда (рис.5.3.1) подвергают дроблению в три стадии сухим способом. Крупное дробление (сокращение куска от 800-400 мм до 150 мм) осуществляют в щековых дробилках. Вторую и третью стадию – в конусных дробилках с доведением размеров куска до 50 и 10-20 мм, соответственно. Крупное дробление ведут в открытом цикле, а мелкое – в замкнутом цикле с грохотом. Измельчение должно обеспечить максимальный выход зернистостей N 160-16, заданную форму и прочность частиц. В настоящее время измельчение абразивных материалов крупностью от 10-20 мм до 2 мм и менее осуществляют в стержневых мельницах, в замкнутом цикле, в одну стадию. Исходный материал из бункера подается вибрационным питателем в стержневую мельницу. Одновременно в стержневую мельницу подают воду. Из мельницы пульпа поступает в реечный классификатор, слив которого (фракция минус 0,06-0,08 мм) выводится из процесса, а крупная фракция (пески) отводится с помощью вертикальных ковшевых элеваторов на грохот. Надрешетный продукт грохота возвращается в мельницу на доизмельчение, а подрешетный – во второй реечный классификатор на обезвоживание. Пески классификатора (конечный продукт измельчения) направляют на дальнейшую переработку. В слив класси-

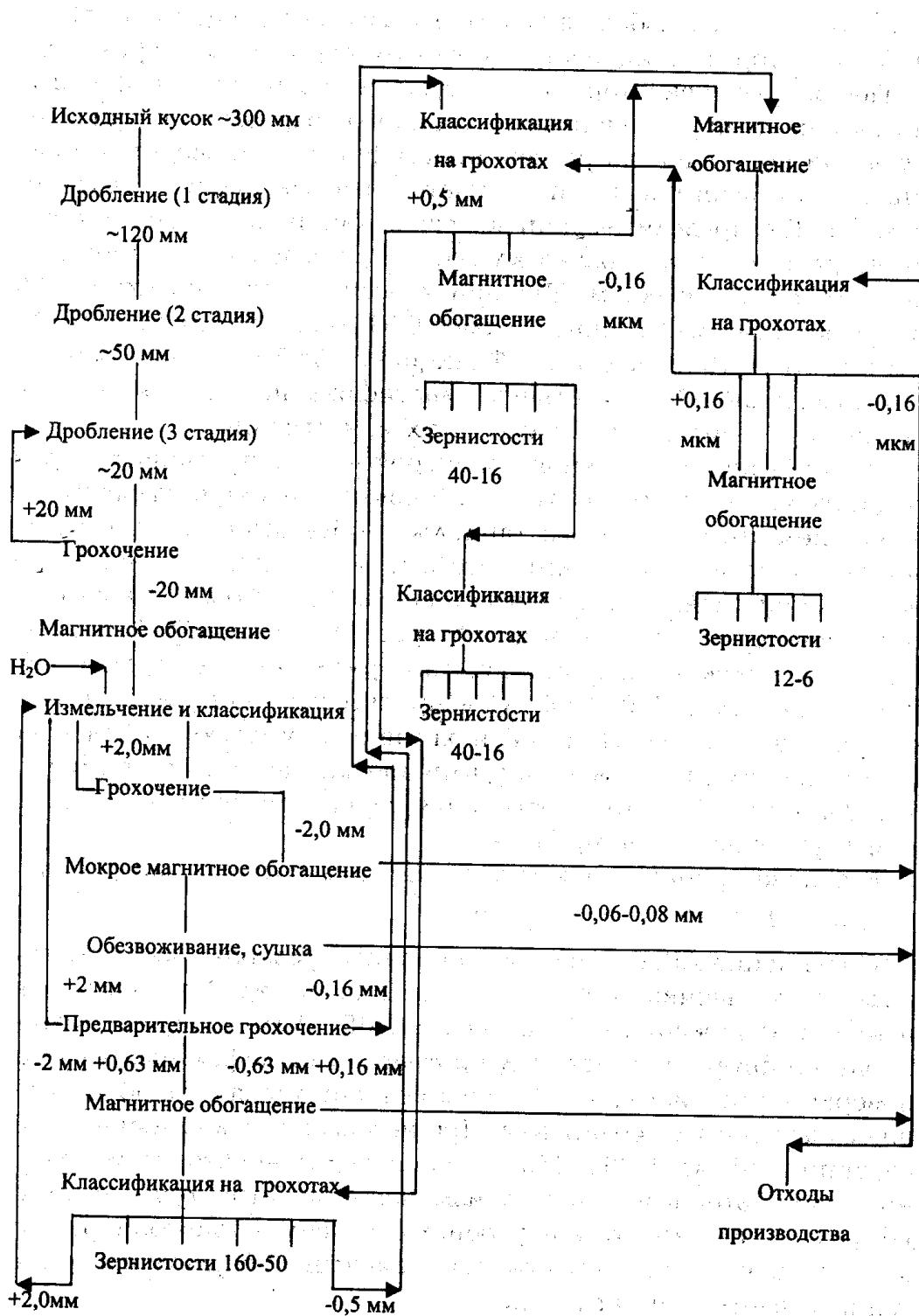


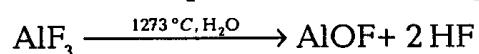
Рис. 5.3.1. Технологическая схема производства шлифзера и шлифпорошков нормального электрокорунда.

фикатора вместе с избыточной водой удаляется фракция минус 0,06-0,08 мм, которая объединяется со сливом первого классификатора.

Пески классификатора после стущения на ленточном фильтре подают на сушку в сушильные установки барабанного типа, откуда они поступают на рассев. Классификация проводится в две стадии: предварительная и окончательная. На стадии предварительной (распределительной) классификации исходный материал разделяют на несколько классов, содержащих 4-5 (иногда 6) зернистостей в каждом. Так при классификации по схеме 160 получают три класса: минус 2 плюс 0,63 мм; минус 0,63 плюс 0,16 мм и минус 0,16 плюс 0,4 мм. Фракцию плюс 2 мм отправляют на доизмельчение. Окончательную классификацию ведут на группе грохотов в зависимости от схемы их измельчения.

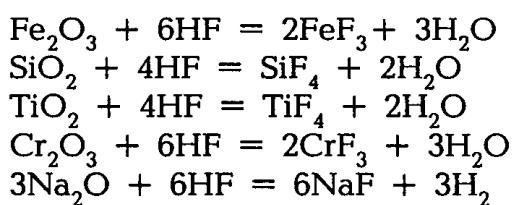
Шлифзерно нормального электрокорунда применяется для обдирочных операций и отрезки. В связи с функциональным назначением этого материала, он должен обладать высокими прочностными характеристиками. Этого можно достигнуть использованием при плавке высококачественных бокситов, а также специальной термообработкой шлифзера. Эта термообработка заключается в обжиге шлифматериала нормального электрокорунда при температуре 1100-1300 °С в присутствии минерализатора - фторида алюминия. При такой химико-термической обработке (ХТО) происходит совместное влияние химических и термических факторов. При этом отмечается синергизм при рафинировании и упрочнении материалов.

В основе процесса лежит пирогидролиз фторида алюминия:



Соединение AlOF является при данных условиях метастабильным по отношению к Al_2O_3 и AlF_3 . Поэтому идет процесс дальнейшего разложения AlOF до Al_2O_3 и AlF_3 . Выделяющийся в этом процессе фтористый водород протравливает дефектные участки поверхности шлифзера. Из зоны реакции удаляются образовавшиеся фтористые соединения. При нагревании шлифзера в присутствии AlF_3 до 1100...1150 °С, происходит некоторое упрочнение шлифматериалов за счет изменения субструктурь электрокорунда. В процессе отжига происходит увеличение размера блоков, снижение микродеформаций, уменьшение углов разориентации и плотности дислокаций.

При травлении поверхности при ХТО удаляются сконцентрированные в приповерхностной зоне примеси Fe, Si, Ti. При этом образуются фтористые соединения, которые при данной температуре способны возгоняться.



Рафинирование приповерхностной зоны шлифзера приводит к его упрочнению. Образующаяся в результате пирогидролиза поликристаллическая пленка вторичного корунда "заличивает" микротрешины, поры поверхности и тем самым вносит свой вклад в упрочнение шлифзера. Наряду с растрравливанием поверхности наблюдается зарождение новых кристаллов вторичного корунда. На зёдрах видны следы спирального роста, что свидетельствует о дислокационном механизме зарождения кристаллов в процессе химического газофазного осаждения. Для шлифзера подобное строение поверхности способствует прочному удержанию его в связке шлифовального круга.

Эффект упрочнения определяется растрравливанием поверхностных микротрешин продуктами разложения фторидных соединений с образованием на поверхности электрокорундовых шлифматериалов мелкокристаллической пленки вторичного корунда. В ряде случаев это покрытие проникает на значительную глубину от поверхности по микродефектам структуры. Максимум эффективности образования вторичного корунда соответствует 1150 °С. Приповерхностная пленка корунда представляет стеклофазу, в которой частично растворен основной материал. Обогащение примесями поверхности шлифзера является вероятно следствием их проникновения из объема шлифзера по дефектам структуры, а также благодаря обменным реакциям примесей и фторидных солей. В связи с этим упрочненное шлифзерно характеризуется меньшим, в сравнении с исходным материалом, общим количеством химических примесей. Оптимальная концентрация фторида алюминия в шихте соответствует величине 3%, время изотермической выдержки – 30 минут.

Итак, в основе механизма ХТО электрокорундовых материалов лежит влияние химических и термических факторов, при температуре термообработки шлифзера 1100-1150 °С в условиях пирогидролиза фторида алюминия. Результирующий эффект упрочнения и рафинирования шлифзера: 1 – очистка от примесей на основе образующихся летучих фторидных соединений при взаимодействии фтористого водорода с поверхностью шлифзера, где концентрируются эти примеси; 2 – образование вторичного корунда на поверхности шлифзера, который приводит

к "заличиванию" поверхностных микротрещин; 3 — в процессе отжига происходит увеличение размера блоков, снижение микродеформаций, уменьшение углов разориентации и плотности дислокаций.

Технологический процесс (рис.5.3.2) ХТО заключается в том, что шлифзерно направляется не на сушку, а на прокалку во вращающуюся барабанную печь. Прокалку ведут при температуре 1100-1150 °С в атмосфере фторсодержащих газов. Вместе с шлифзерном в печь подают минерализатор — AlF_3 . Движение материала и топочных газов — противоточное. Из печи материал поступает в барабанный холодильник, откуда выводится в качестве готового продукта. Топочные газы поступают в систему газоочистки из двух ступеней батарейных циклонов и электрофильтр.

5.4. Технология микрошлифпорошков

Получение тонких микрошлифпорошков (рис.5.4.1) ведут поциальному технологическому процессу. В качестве исходного материала используется фракция минус 2000 плюс 630 мкм, минус 630 мкм плюс 500 мкм. Возможно применение фракции минус 160 плюс 63 мкм. Измельчение исходного материала производят в шаровых барабанных мельницах, работающих в замкнутом цикле

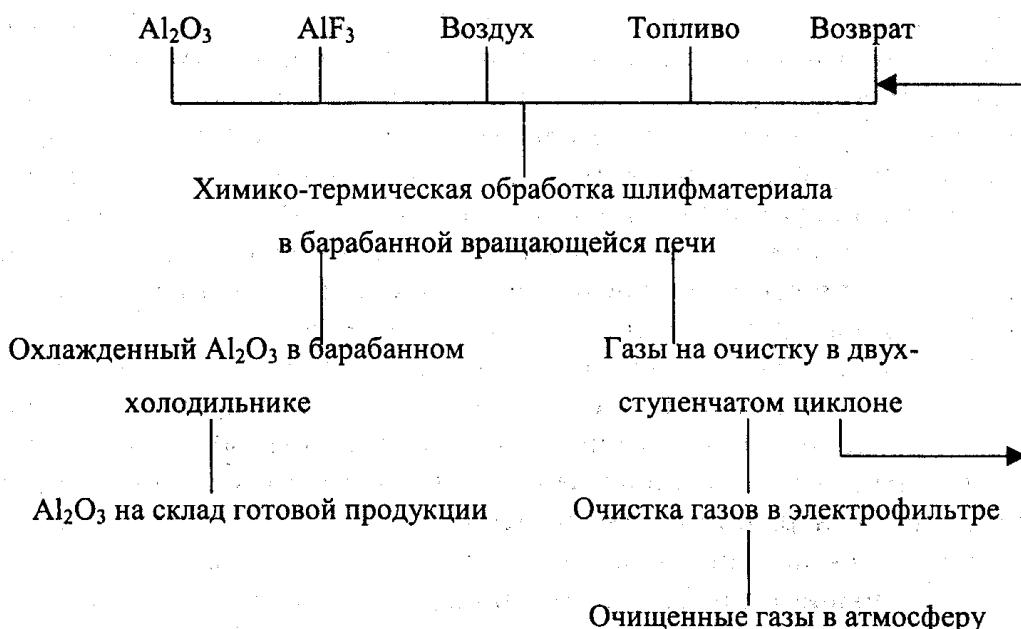


Рис. 5.3.2. Принципиальная технологическая схема химико-термической обработки шлифзера нормального электрокорунда.

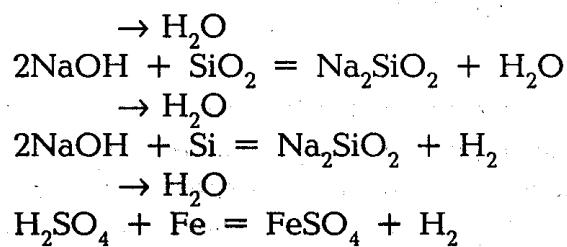
с реечным классификатором. Слив классификатора — окончательный продукт измельчения — направляют на сгущение и далее на обогащение. Пески классификатора возвращаются в мельницу на доизмельчение. Туда же направляют фракции плюс 63 мкм и отдельные зернистости, имеющие ограниченный спрос.

Необходимый уровень чистоты микрошлифпорошков по железистым примесям достигается их обработкой в серной кислоте. Отмывку обогащенного материала от серной кислоты ведут методом декантации на отмывочном фильтре. Количество твердого продукта, удаляемого с фильтратом при промывке, определяется концентрацией твердого в исходной пульпе, подаваемой на фильтр.

Классификацию микрошлифпорошков зернистостью М63-М14 производят в восходящем потоке в аппаратах конического типа, а классификацию тонких и особо тонких порошков М10-М1 — методом седиментации (отмучивания) в гравитационном и центробежных полях. Точность разделения частиц по крупности в воде существенно зависит от устойчивости суспензии, т.е. от степени слипания частиц в процессе классификации. Для предотвращения коагуляции частиц (их слипания) в суспензию добавляется специальный реагент, как правило, 0,1%-ный раствор жидкого стекла.

Обезвоживание микрошлифпорошков М63-М14 осуществляется на ленточных вакуум-фильтрах. Для обезвоживания тонких микрошлифпорошков и их полупродуктов (фракция минус 10 мкм, минус 3 мкм) используют в настоящее время отстойные трехколонные центрифуги типа ОТН-800. Особо тонкие микропорошки М3-М1 подвергают обезвоживанию в суперцентрифугах. В последнее время для обезвоживания тонких порошков (до фракции минус 15 мкм) стали применять фильтр-прессы типа ФПАКМ. Сушка микрошлифпорошков ведется в электрических сушильных шкафах и специальных электрических печах типа ПГ-2.

Химическое обогащение. Очистка микропорошков от примесей (кремний, кремнезем, железо и его оксиды) производится путем их обработки в натриевой щелочи и серной кислоте:



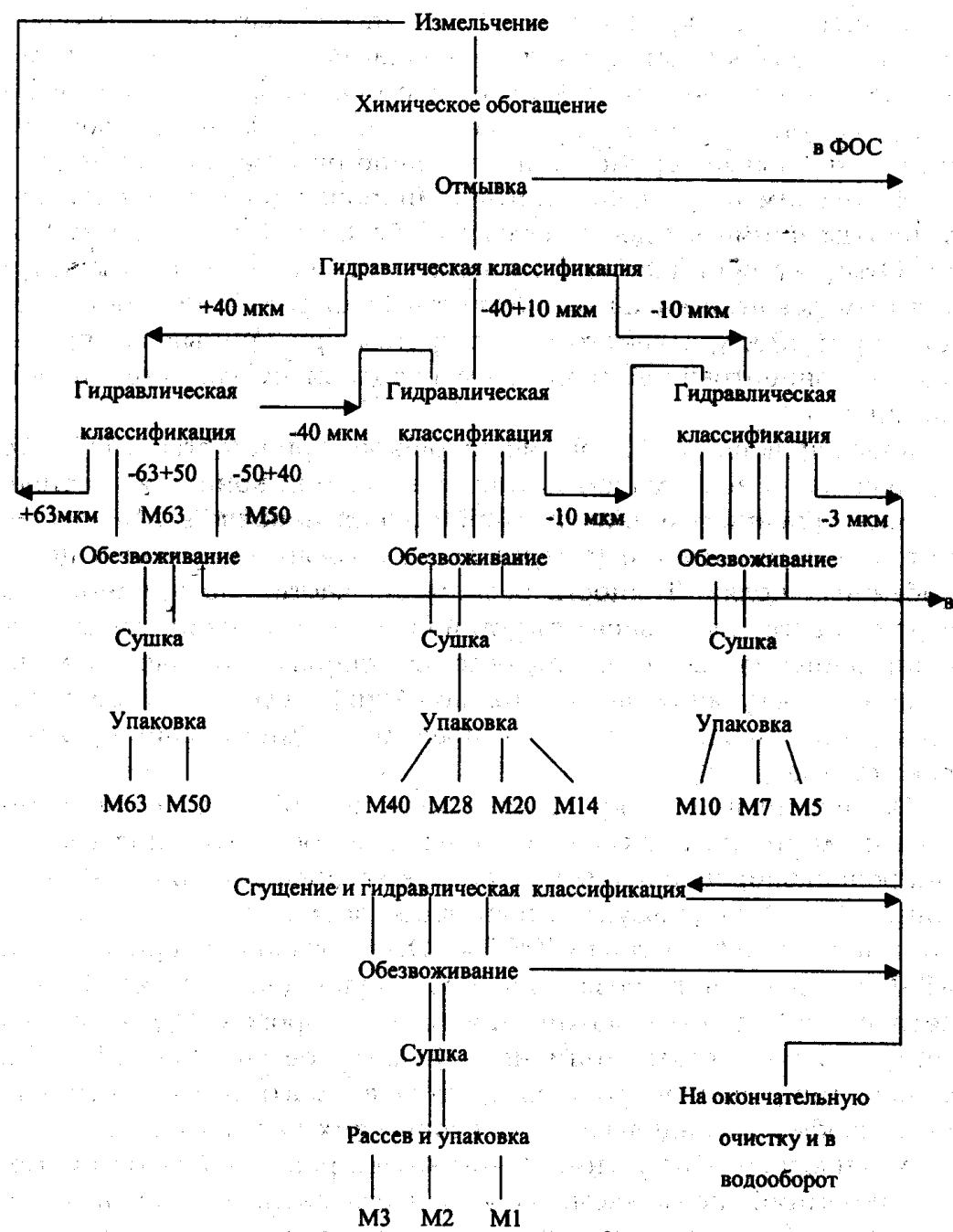


Рис. 5.4.1. Схема производства микропорошков.

Кремний легко реагирует со щелочным раствором. Так, при температуре 453 К, кремний уже через 15 минут извлекается целиком. Значительно труднее извлекается в раствор кремнезем. Даже при 503 К и концентрации щёлочи 250 г/л, удается извлечь в раствор не более 60%.

Извлечение железистых примесей раствором серной кислоты также не представляет затруднений. При температуре обработки 303 К и концентрации 100 г/л H₂SO₄, удается извлечь 84% железа.

Процесс химического обогащения на современных заводах по производству микрошлифпорошков оборудуется непрерывно действующими последовательно соединенными реакторами — мешалками, что позволяет механизировать и автоматизировать процесс, сократить количество обслуживающего персонала. Рассмотрим аппаратурно-технологическую схему химического обогащения карбида кремния, как наиболее сложную, так как она включает щелочное и кислотное обогащение.

Продукт реечного классификатора после стущения поступает в аппараты химической обработки камерного типа. Обогащение ведут в 3-5% растворе NaOH при температуре 340-350К и Т/Ж = 1:1 в течение 4-6 часов.

Процесс сопровождается интенсивным выделением водорода и пенообразованием. Частично карбид кремния флотируется пузырьками водорода, являющимся источником пенообразования, что осложняет эксплуатацию химаппарата из-за перелива пены. Для устранения этого недостатка рекомендуется подавать раствор пятью порциями с последовательным возрастанием концентрации от 0,5 до 3% NaOH, что позволяет вести процесс в эксплуатационно приемлемом режиме. Весьма эффективным является ввод специальных добавок в раствор для пеногашения. В качестве таких добавок могут быть использованы кремнийорганические жидкие полимеры.

Обогащенный материал подвергается обезвоживанию на ленточном фильтре. Потери ценного продукта в значительной степени зависят от концентрации твердого продукта в исходном материале, поступающем на фильтр. В связи с этим, для повышения твердого в пульпе, перед фильтром устанавливают сгустительные конусы. Для обеспечения удаления в слив раствора щелочи, в сгустительный конус через ротаметры подается вода. Слив конуса направляют в гидрозатвор. Пески конуса разгружают на щелочной вакуум-фильтр. Обогащенный материал подвергается обезвоживанию на ленточном фильтре.

Для отмычки материала от непрореагировавшей щелочи и от продуктов реакции на ленту вакуум-фильтра подается горячая вода. Осветленную воду, содержащую продукты реакции, маточный раствор реагента и мельчайшие частицы твердого со сливом конуса выводят из процесса, объединяют с фильтратом отмычных фильтров и направляют на нейтрализацию. Отмытый от

щелочи спек отводится с ленты вакуум-фильтра в химаппарат на кислотное обогащение.

Кислотное обогащение осуществляют по следующей схеме. Серную кислоту подают в химаппарат стаканчиковым питателем из специального сосуда. Воду в химаппарат подают через ротаметры. Основные технологические параметры процесса: концентрация H_2SO_4 – 3...5%, температура 293К, время выдержки 2 часа. Обогащенный материал из кислотного химаппарата выгружается на кислотный вакуум-фильтр ленточного типа с целью обезвоживания и отмычки спека от кислоты и продуктов реакции. Параметры режима отмычки от кислоты обогащенного материала: вакуум на вакуум-фильтре не менее 50 кПа, вакуум на вакуум-насосе – 60...80 кПа.

Щелочной и кислотный фильтраты поступают в нейтрализатор, где перемешиваются и взаимно нейтрализуются. Недостаток щелочи для реакции нейтрализации компенсируется подачей соответствующего количества извести, чаще в виде известкового молока.

Процесс обогащения микрошлифпорошков электрокорундовых материалов практически ничем не отличается от кислотной очистки карбида кремния.

Сгущение и разделение суспензий. В процессе производства микрошлифпорошков используют различного типа обезвоживающее оборудование. Самым простым и распространенным аппаратом для сгущения суспензий является сгустительный конус. Сгустительный конус представляет собой цилиндрический аппарат с углом наклона образующих конуса до 70°. Исходную пульпу загружают в стакан. Слив с тонкой фракцией продукта выводится из желоба аппарата, а сгущенный продукт – из конуса.

В последнее время сгустительные конуса стали вытесняться пластинчатыми сгустителями. В этих аппаратах абразивные частицы осаждаются на пластинах и под действием силы тяжести непрерывно разгружаются на ленточный вакуум-фильтр. Более развитая поверхность осаждения позволила увеличить степень отмычки корунда от серной кислоты, в сравнении с использованием сгустительного конуса, в 2,5 раза, при существенном снижении (на порядок) потерь обогащенного материала.

В качестве обезвоживающего оборудования в технологии микропорошков нашли применение реечные и спиральные классификаторы. Как правило, они устанавливаются после мокрого измельчения материала в шаровых мельницах для сброса лишней воды. Реечный классификатор представляет собой аппарат, вклю-

чающий корпус прямоугольного сечения и рамы с гребками для транспортировки песков, совершающей возвратно-поступательное движение. Конус устанавливается под углом 9-15°, в зависимости от крупности разделяемых классов. Нижняя стенка образует сливной порог. Верхняя часть корпуса открыта и через нее выгружаются пески. Пульпа поступает по желобу, установленному ближе к сливному концу корпуса. Спиральный классификатор отличается от реечного устройством перемещения песков, в качестве которого выступает вращающаяся спираль.

Для получения необходимого ассортимента микропорошков требуется подбор режима классификатора. При увеличении содержания твердого продукта в сливе классификатора, зависящем от количества воды, подаваемого в классификатор, резко снижается содержание фракции минус 40 мкм в сливе. Так, при производстве микрошлифпорошков белого электрокорунда, увеличение содержания твердого в сливе классификатора с 9-10 до 20-21% снижает содержание фракции минус 40 мкм в сливе с 78-83 до 43-57%. Увеличение высоты сливного порога классификатора приводит к повышению выхода фракции минус 40 мкм в сливе классификатора. Так, увеличение сливного порога с 6 до 18 см при практически постоянном составе разгрузки мельницы, приводит к увеличению содержания фракции минус 40 мкм в сливе классификатора с 68,9 до 80,7% и соотношение фракции минус 63 мкм и минус 40 мкм уменьшается почти в 2 раза.

Для разделения суспензий используют центрифуги. Центрифуги классифицируются как фильтрующие, отстойные и осветлительные. Любая центрифуга состоит из 2-х частей: ротора и вала, через который передается вращение ротору. Основным показателем работы центрифуги является фактор разделения - отношение центробежного ускорения к ускорению силы тяжести:

$$F = w^2 r/g \quad (5.4.1)$$

где r — радиус барабана; $w = p n/30$ — угловая скорость вращения барабана; n — число оборотов.

Для сгущения суспензии, содержащей частицы размером менее 10 мкм, поступающей в дальнейшем на классификацию с получением порошков М10-М5, используются отстойные трехколонные центрифуги с нижней выгрузкой осадка типа ОТН-800 с $F=1250$. Обезвоживание тончайших частиц размером менее 3 мкм в центрифугах типа ОТН-800 неэффективно из-за малой величины фактора разделения. Здесь используется центрифуга типа СГО-150 с фактором разделения $F=15000$.

В производстве микропорошков для обезвоживания широко применяется фильтрация. В качестве аппаратов используют ленточные фильтры, фильтр-пресссы (ФПАКМ) и барабанные фильтры. Опыт работы с тонкодисперсными материалами предопределил развитие фильтрации под давлением на фильтр-прессах.

Классификация. Классификация микропорошков зернистостью М63-М14 производится в восходящем потоке пульпы в аппаратах конического типа, а классификация тонких и особо тонких микропорошков М10-М1 - методом седиментации (отмучивания) в гравитационном и центробежных полях.

В основу расчета процесса классификации положен закон Стокса, согласно которому скорость свободного осаждения одиночной шарообразной частицы в ламинарном потоке зависит от размеров и плотности частицы, плотности и вязкости дисперсной среды.

$$V_{cb} = \frac{gd^2(p_1 - p_2)}{18\mu} \quad (5.4.2)$$

где V_{cb} – скорость свободного осаждения, см/с; d – размер граничной частицы, см; p_1 , p_2 – плотность материала и среды, г/см³; μ – вязкость среды, г/см·с; g – ускорение свободного падения, см/с².

Реальные частицы отличаются по форме от шара, поэтому в качестве диаметра подставляется эквивалентный диаметр – $d_e = 0,885\zeta$, где ζ – средняя ширина частицы. Точность разделения по крупности в воде существенно зависит от агрегативной устойчивости суспензий. Для предотвращения коагуляции частиц (их слипания) в суспензию вводят специальный реагент (пептизатор), как правило, представляющий собой 0,1%-ный раствор жидкого стекла. Применяют и другие пептизаторы: пирофосфат натрия, кремнийорганические жидкие полимеры.

Большое влияние на коагуляцию оказывает жесткость воды. Чем больше в воде солей кальция и магния, тем ниже агрегативная устойчивость суспензий. С целью стабилизации химического состава воды и снижения содержания солей, для производства микрошлифпорошков рекомендуется проводить глубокое обессоливание воды с помощью обессоливающих установок.

Различают две стадии классификации: предварительную и окончательную. На предварительной стадии исходный материал делится на группы зернистостей, из которых затем получают готовые микрошлифпорошки (рис.5.4.2).

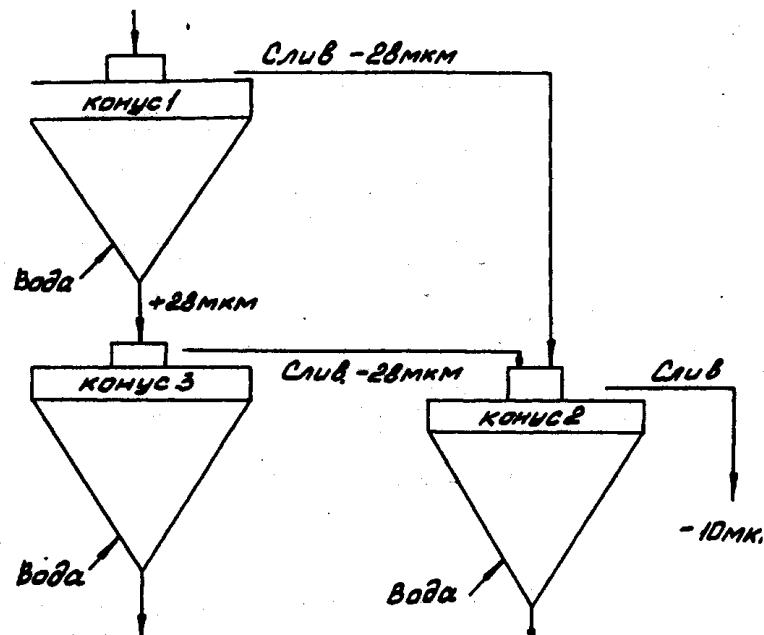


Рис. 5.4.2. Схема предварительной классификации МШП.

В последнее время для классификации применяются конусы П.В.Буйко (рис.5.4.3), представляющие собой две конические и две цилиндрические части, что позволяет одновременно с процессом классификации производить загрузку исходным материалом и промывку водой. При этом, в нижней части подачей воды создается такая скорость восходящего потока, которая способна выносить практически все частицы размером меньше расчетного в нижнюю цилиндрическую и верхнюю коническую части конуса. Подача суспензии осуществляется сверху по центральной трубе. Гидростатические плотномеры позволяют полностью автоматизировать процесс классификации. Достигение в одном из конусов определенной концентрации твердого служит сигналом для разгрузочного клапана. При падении уровня суспензии до определенной отметки разгрузочный клапан автоматически закрывается.

Установки, состоящие из конусов Буйко менее чувствительны к колебаниям концентрации твердого продукта к зерновому составу исходной суспензии, работают с большой эффективностью, разгружаемый продукт содержит большое количество твердого, что позволяет более эффективно использовать обезвоживающее оборудование. Их применение позволяет в 3 раза сократить общее количество конусов.

Тонкие порошки (M10 - M5) получают методом седиментации (отмучивания). Содержание твердого в исходном продукте не

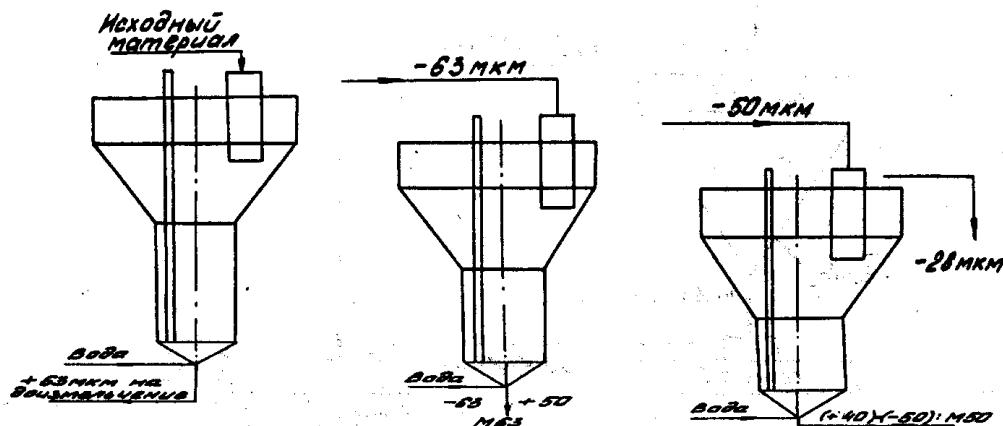


Рис. 5.4.3. Схема классификации в конусах Буйко.

превышает 20% масс. Процесс состоит из следующих операций: загрузки исходного материала определенной концентрации в седиментатор, размешивания, спокойного осаждения частиц, выделение расчетного объема, содержащего частицы определенных размеров, добавки свежей воды, размешивания и повторения всех операций. Количество сливов для выделения одной зернистости уточняется в процессе отработки оборудования. Обычно рекомендуется до 30 сливов. Объем каждого слива примерно равен 1/3 объема седиментатора. Процесс идет "от мелкого к крупному", т.е. сначала выделяется фракция минус 3 мкм, затем минус 5 плюс 3 мкм и т.д. Расчет времени осаждения определяется по закону Стокса с введением эмпирического коэффициента.

Процесс седиментации автоматизирован. Автоматизация осуществлена по времени необходимому для проведения каждой операции. Для увеличения эффективности применяют двухстадийную классификацию. На первой (предварительной) стадии используют конуса Буйко, затем материал доводят до требуемых кондиций в седиментаторах. При этом сокращаются примерно в 2 раза производительные площади и расход воды на единицу продукции и, следовательно, упрощается узел обезвоживания.

Особо тонкие порошки (М3 - М1) получают в гравитационном и центробежном полях. Продолжительность осаждения частиц заданного размера в центробежном поле определяется по модифицированной формуле Стокса:

$$t = \frac{\ln(R_2 / R_1)}{kw^2} \quad (5.4.3)$$

где R_1 , R_2 – расстояние от оси вращения до зеркала слива и до уровня слива, см; w – угловая скорость, 1/с; k – коэффициент Стокса:

При расчете общего уровня осаждения необходимо учитывать, что скорость осаждения частиц не постоянна во времени, а изменяется в период набора скорости и остановки ротора центрифуги.

Сушка микрошлифпорошков. Сушка является заключительной операцией в технологической цепи получения микрошлифпорошков.

Для сушки мелких фракций шлифматериалов зернистостей М63-М5 нашла широкое применение барабанная вращающаяся электрическая сушилка ПГ-2. Эта сушилка способна сушить материал с исходной влажностью до 30%. Производительность печи и затраты энергии на единицу массы высушенного материала зависят от зернистости подаваемого в печь материала. Более крупной зернистости соответствует большая производительность и меньшие затраты энергии. Так для зернистости М5-М14, производительность печи 5...20 кг/ч, для М63-М40 – она возрастает до 60...100 кг/ч.

Каждая сушилка работает на сушке порошков одной зернистости, так как зачистка сушилки при переходе на другую зернистость представляет определенные трудности. Недостатком барабанных сушилок является гранулирование порошков в процессе сушки материала.

Для сушки особо тонких порошков применяются сушильные шкафы. Сушильный шкаф является аппаратом периодического действия с косвенным нагревом. Сушка в сушильных шкафах является малопроизводительным процессом, требующим большого ручного труда. Технические трудности, возникающие при сушке тонкодисперсной фракции белого корунда, определяются физико-химическими свойствами влажного исходного материала. При начальной влажности 20-25% и более он обладает крайне плохой сыпучестью и большой слеживаемостью.

В последнее время для сушки тонких порошков разработана шахтная сушилка с вертикально расположенным виброзондом. В ней материал сушится в условиях радиационной сушки практически в замкнутом объеме. Выделяемые пары влаги удаляют через под. При сушке фракции белого электрокорунда минус 10 мкм в этом аппарате установлено, что процесс сушки в виброожженном слое определяется в основном внешними условиями, т.е. испарением влаги с поверхности каждой частицы. Максимальное время сушки не превышает 30 минут.

Особо тонкие порошки упаковываются в полиэтиленовые банки различного объема, в зависимости от зернистости. Микропорошки карбида бора упаковываются в металлические банки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1 и ч.2. М.: Химия, 1992. - С.416, 384.
2. Лайнер А.И., Еремин Н.И., Лайнер Ю.А., Певзнер И.З. Производство глинозема. М.: Металлургия, 1978. - 344 с.
3. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. Под ред. Б. С.Митина и др. М.: Металлургия, 1987. - 792 с.
4. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991. - 205 с.
5. Кипарисов С.С., Падалко О.В. Оборудование предприятий порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1988. - 448 с.
6. Акименко В.В., Буланов В.Я., Рукин В.В. и др. Железные порошки. М.: Наука, 1982. - 263 с.
7. Разумов К.А. Проектирование обогатительных фабрик. - М.: Металлургиздат, 1952. - 600 с.
8. Ковальчук Ю.М., Букин В.А., Глаговский Б.А. и др. Основы проектирования и технология изготовления абразивного и алмазного инструмента. - М.: Машиностроение, 1984. - 288 с.
9. Казаков В.Г., Равикович В.В., Кураков А.И. Процессы и аппараты производства тонких порошков из абразивных материалов. - М.Энергомаш, 1996. - 326 с.
10. Еремин Н.И., Наумчик А.Н., Казаков В.Г. Процессы и аппараты глиноземного производства. - М.: Металлургия, 1980.- 360 с.

Глава 6.

ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Современный уровень производственных процессов требует все более высокого выхода конечных продуктов. Для интенсификации технологических процессов применяются высокие температуры и давление, особо агрессивные среды, высокие скорости газовых и жидкостных потоков, воздействие электрических и магнитных полей и ионизирующих излучений, интенсивное трение и перемешивание. Конструкционные материалы, применяемые при экстремальных условиях эксплуатации, должны быть работоспособными и надежными. Лучшие из известных металлических сплавов, обладая необходимыми показателями механической прочности, не всегда удовлетворяют запросам производства с точки зрения химической устойчивости в агрессивных средах. Керамические и стеклообразные материалы не обладают необходимыми физико-механическими свойствами, а органические и полимерные материалы неустойчивы при высоких температурах.

С другой стороны, дальнейшее развитие тепло- и атомной энергетики, черной и цветной металлургии, химической промышленности, радиоэлектроники и электротехники, машиностроения и приборостроения, авиационной и космической техники невозможно без создания конструкционных материалов, пригодных для работы в экстремальных условиях. Разработка таких материалов не может вестись без одновременной разработки методов защиты их от воздействия негативных факторов.

Принципиальным решением вопроса об эксплуатационной надежности конструкционных материалов является создание функциональных покрытий. Покрытие представляет собой слой или пленку материала, отличного по химическому составу от материала основы (подложки) и несущего на себе функцию, не характерную для основы. Таким образом, изделие, представляющее композицию из подложки и покрытия, является перспективным направлением неорганического материаловедения: сохраняя конструкционную прочность подложки, оно обладает работоспособностью в экстремальных условиях, благодаря покрытию.

Покрытия могут нести различные функции:

- ограничивать химические процессы окисления и коррозии или замедлять диффузионные процессы;
- улучшать механические свойства подложки, повышать ее стойкость к эрозии и истиранию;
- придавать подложке новые электрические и магнитные свойства путем создания электропроводящих, электроизолирующих, магнитных или антимагнитных слоев;

- управлять процессом переноса тепла за счет увеличения или уменьшения теплопроводности;
- изменять эмиссионные, фотоэмиссионные, оптические, магнитооптические или волноводные свойства основы.

Эти, и многие другие функции покрытий, могут быть использованы при разработке новых конструкционных материалов.

В данной книге речь пойдет о неорганических покрытиях, т.е. покрытиях, состоящих преимущественно из неорганических соединений и композиций, и работающих при повышенных температурах.

Органические покрытия, наносимые по лакокрасочной технологии или другими способами, рассмотрены в других пособиях.

6.1. Гетерофазные реакции при нанесении покрытий и эксплуатации изделий с покрытиями

6.1.1. Кинетика гетерофазных реакций

При выборе оптимальных условий формирования покрытий или при определении эксплуатационной надежности изделий при работе в экстремальных условиях, необходимо знать, какие химические процессы при этом протекают. Гетерофазные реакции между твердым телом и газом, между твердым телом и жидкостью, между двумя твердыми фазами или реакции с участием компонентов в трех фазах, могут протекать по химической кинетике — когда скорость процесса лимитируется химическим взаимодействием, или по диффузионной кинетике — когда скорость процесса лимитируется подводом реагентов к границе реакции. Скорость гетерогенной реакции определяется изменением концентрации компонентов со временем и зависит от температуры. Имеются две причины для изучения скоростей реакций: во-первых, важно знать, как быстро реакционная смесь достигает равновесного состояния и, во-вторых, изучение скоростей реакции позволяет исследовать механизм реакции, т.е. разложение химической реакции на ряд элементарных стадий. Анализ механизма реакции — центральный вопрос классической химической кинетики.

Основными характеристиками химической кинетики являются зависимости концентраций реагирующих веществ и продуктов реакций от времени. Пусть имеется реакция:



где: А и В — реагирующие вещества; С — продукты реакции; *l*, *m*, *n* — стехиометрические коэффициенты реакции.

Концентрации веществ A, B и C равны [A], [B], [C]. Изменение концентрации со временем для каждого из этих компонентов может быть выражено графически, и эти зависимости называются кинетическими кривыми. На рис.6.1. в качестве примера показаны кинетические кривые окалинообразования (окисления) Mo, W, Ta, Nb на воздухе при 1100 °С.

Количество образовавшихся оксидов металлов на рис.6.1.1 можно оценить по росту толщины оксидной пленки реакции: $m\text{Me} + (n/2)\text{O}_2 = \text{Me}_m\text{O}_n$. Вместе с тем, для определения скорости окисления металла можно было выбрать кинетические кривые убывания концентрации металла или кислорода (в замкнутой системе). Таким образом, скорость окисления металла может быть оценена производной концентрации любого компонента, участвующего в реакции, по времени:

$$-\frac{1}{m} \frac{dM}{dt} = -\frac{2}{n} \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{Me}_m\text{O}_n]}{dt} \quad (6.1.1)$$

Чтобы избежать неопределенности в понятии "скорость реакции" (без указания элемента по которому определяется скорость реакции), введем определение степени превращения, т.е. величины, указывающей на количество прореагировавшего вещества (безотносительно к исходным или конечным продуктам реакции). В дальнейшем будем обозначать эту величину " α " и скорость реакции будет $-d\alpha/dt$.

Измеряемая скорость реакции часто пропорциональна концентрации реагирующих веществ в степени, равной стехиометрическим коэффициентам реакции. Так, для реакции $l\text{A} + m\text{B} = n\text{C}$, скорость реакции подчиняется следующему закону скорости:

$$V = k_1 [\text{A}]^l [\text{B}]^m = k [\text{C}]^n \quad (6.1.2)$$

где: V — скорость реакции; k_1 и k_2 — константы скорости реакции.

Закон скорости позволяет предсказать скорости при данном составе смеси и заданном значении константы скорости. На этом

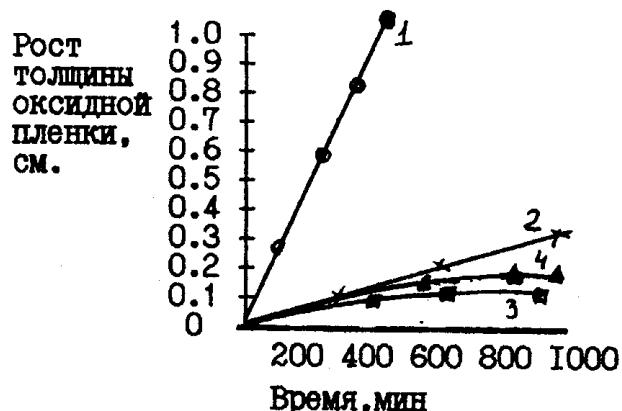


Рис. 6.1.1. Окалинообразование на Mo (1), W (2), Ta (3), Nb (4) при 1100 °C на воздухе (рост толщины оксидной пленки).

же основании, анализируя порядок реакции, можно установить механизм реакции. Константа скорости реакции равна скорости реакции при концентрациях, равных 1, и зависит от температуры по уравнению Аррениуса:

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (6.1.3)$$

где: A — частотный фактор; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура по шкале Кельвина.

Гетерогенные реакции отличаются тем, что реагирующие соединения находятся в разных фазах. Ниже будут рассмотрены те закономерности гетерогенных реакций, которые относятся к взаимодействию твердых тел с газами, жидкостями и твердыми веществами, что особенно важно при выборе оптимальных условий формирования покрытий.

Реакциям с участием твердых тел присущи две отличительные особенности. Во-первых, химические превращения происходят внутри ограниченной зоны твердого тела, характеризуемой локально повышенной реакционной способностью. Эта зона называется реакционной границей раздела. Во-вторых, в том случае, когда в реакции участвуют несколько реагентов, твердые продукты могут образовывать слой, затрудняющий дальнейшее протекание реакции.

Реакционную границу раздела можно определить как геометрическую границу раздела "твердый продукт реакции — реагент". Это зона ограниченной толщины, равной нескольким молекулярным слоям. Она располагается по обе стороны от исходной поверхности контакта двух фаз. Процесс формирования исходной реакционной границы раздела, протекающий, вероятно, в ограниченном числе мест на поверхности или на дефектах структуры называется зародышеобразованием. Образующийся вначале докритический зародыш, состоящий всего лишь из нескольких атомов, обычно является нестабильным, так как для него отношение поверхности к объему велико. Докритический зародыш может развиваться в растущий зародыш, увеличивающийся в размерах в результате продвижения реакционной границы раздела в толщу твердого тела. Поскольку продвижение реакционной границы раздела приводит к уменьшению исходного количества реагента и образованию продукта, развитие этого процесса является мерой скорости реакции.

Обратимся к представленным на рис.6.1.1 кинетическим кривым окисления металлов. На поверхности металла будут зарождаться твердые фазы оксидов. Реакционная граница раздела будет представлять собой границу между металлом и образовав-

шимся слоем оксида. Эта реакционная граница раздела, по мере протекания реакции, будет смещаться в толщу металла и, таким образом, уменьшать количество кислорода, реагирующего с металлом. Скорость подвода кислорода через окисный слой определяет смещение границы раздела, что, в свою очередь, явится кинетической характеристикой процесса. Поэтому, в качестве меры скорости реакции, на этом рисунке выбрана скорость образования оксидного слоя.

При интерпретации кинетики гетерофазных реакций между твердым телом и жидкостью или газом в основу должны быть положены следующие кинетические принципы:

1. Скорость гетерогенной реакции пропорциональна суммарной эффективной площади границы раздела "реагент-продукт". Этот принцип справедлив только тогда, когда не наблюдается плавление реагента. Если бы в приведенном выше случае окисления, металл благодаря тепловым эффектам расплавлялся, то необходимо было бы рассматривать кинетику реакции "жидкость-газ", имеющую другие кинетические закономерности.
2. В изотропном реагенте скорость продвижения границы раздела в изотермических условиях постоянна. Этот принцип справедлив в том случае, если конечный продукт не препятствует соприкосновению реагентов или удалению летучих продуктов.
3. В том случае, когда одна или несколько фаз продукта образуют слой, препятствующий прямому контакту реагентов, суммарная скорость реакции может контролироваться диффузией реагентов через этот слой. Кинетическое поведение суммарного процесса будет обусловлено как геометрическими факторами, так и эффектами торможения реакции слоем продукта.
4. Скорость реакции твердого тела с газом или жидкостью может зависеть от концентрации последних.
5. Для подавляющего большинства твердофазных реакций температурная зависимость константы скорости реакции описывается уравнением Аррениуса.

С точки зрения механизма гетерогенных реакций следует рассматривать следующие процессы, которые лимитируют скорость процесса:

- химическая реакция протекает на продвигающейся границе раздела и следует за стадией зародышеобразования;
- химическая реакция протекает на неподвижной границе раздела и следует за диффузией компонентов к границе раздела;
- химическая реакция протекает очень быстро, по мере диффузии реагентов к реакционной границе раздела.

При кинетическом анализе гетерофазных реакций обычно анализируется зависимость степени превращения α от времени t , т.е. $[\alpha = f(kt)]$, где k — константа скорости реакции.

Однако, одни реакции протекают в течение длительного времени, в то время как другие могут заканчиваться практически мгновенно. Для того, чтобы можно было сопоставлять кинетические кривые реакций, дляящихся разное время, часто используется метод, так называемого, "приведенного времени". Этот метод заключается в изменении масштаба времени, т.е. в выборе такого нормирования времени, при котором можно сравнивать степени превращения. Чаще всего за единицу приведенного времени выбирается время, при котором степень превращения равна 0,5. Обозначается приведенное время как $t_r = 1,0$ при $\alpha = 0,5$. Однако, может быть выбрано и другое приведенное время, например, $t_r = 1,0$ при $\alpha = 0,9$ и т.д.

Характерные особенности кинетических кривых $\alpha = f(kt)$ для реакций с участием твердых тел можно продемонстрировать на примере обобщенной кривой "степень превращения — приведенное время", рис. 6.1.2. Значения времени приведены к масштабу $t_{0,5} = 1$ при $\alpha = 0,5$. Начальный участок кривой А отражает нестабильность вещества на поверхности. Участок В характеризует индукционный период, обычно завершающийся образованием стабильных зародышей. Участок С характеризует рост таких зародышей, он является периодом ускорения реакции. Процесс роста зародышей достигает максимальных скоростей в точке D. После этого дальнейшее образование зародышей становится невозможным в силу их взаимного перекрывания и расходования реагента. Это приводит к периоду замедления Е, который про-

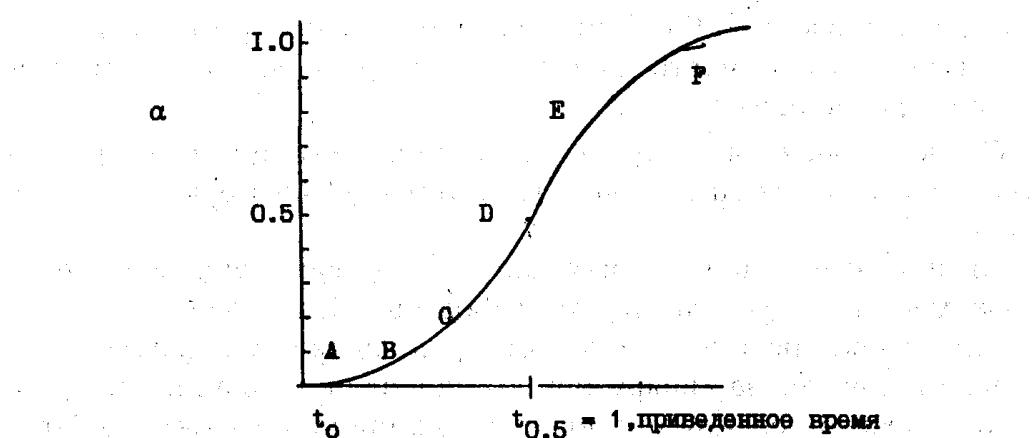


Рис. 6.1.2. Обобщенная кривая "степень превращения - приведенное время".

должается до завершения реакции F. Конечно, в реальных условиях, один или несколько участков кинетической кривой могут отсутствовать (быть пренебрежимо малыми). В изотермических условиях ($T = \text{const}$) скорость такой реакции $d\alpha/dt$ будет различна на каждом участке.

Рассмотрим более подробно все стадии кинетики гетерогенных реакций, представленных на рис.6.1.2. Задержка, предшествующая началу реакции (участок А), может быть вызвана временем, необходимым для достижения образцом температуры реакции или для завершения изменений в твердофазном реагенте. Чаще всего, при кинетическом анализе кривых $\alpha = f(kt)$, этот участок исключается из рассмотрения.

Кинетические уравнения для реакции с продвижением границы раздела (участки зародышеобразования и их роста) выводятся путем суммирования объемов всех растущих зародышей. Тогда объем продукта $V(t)$ к моменту времени t будет:

$$V(t) = \int_0^t V(t, t_j) \left(\frac{dN}{dt} \right)_{t=t_j} dt_j \quad (6.1.4)$$

Поскольку $V(t)$ прямо пропорционально α , то при интегрировании выражения (6.1.4) получим:

$$\alpha = (kt)^n \quad (6.1.5)$$

Выражение (6.1.5) называется степенным законом роста продукта реакции. Оно справедливо для любой комбинации законов зародышеобразования и законов роста зародышей.

Скорость реакции, описываемая степенным законом, формально увеличивается во времени для всех $n > 1$. Однако, два фактора сдерживают рост зародышей: слияние зародышей и поглощение потенциальных центров. Когда реакция замедляется, уравнение (6.1.5) принимает вид:

$$[-\ln(1-\alpha)]^{-n} = kt \quad (6.1.6)$$

Выражение (6.1.6) носит название уравнения Аврами-Ерофеева и выполняется для многих реакций с участием твердой фазы.

Дальнейшее рассмотрение кинетических кривых на всех участках сводится к анализу химических превращений или подвода реагентов, т.е. к определению лимитирующих стадий реакции. Если лимитирующей стадией является рекомбинация атомов (или молекул), то обычно рассматривается геометрия роста новой фазы. Одностадийное образование и рост зародышей могут описываться линейным законом:

$$\alpha = kt \quad (6.1.7)$$

Многостадийное образование фазы (например, зародышей сферической или пластинчатой формы) и ее трехмерный рост могут описываться экспоненциальным законом:

$$\alpha = k \exp(at) \quad (6.1.8)$$

где a – некоторая константа.

Суммарная скорость диффузионно-контролируемой реакции определяется продвижением реагента к реакционной границе раздела или отводом продуктов от нее. И в этом случае зависимость степени превращения от времени, $\alpha = f(kt)$, определяется геометрическими характеристиками границы раздела и новой фазы. При постоянной площади поверхности, границы раздела справедлив параболический закон:

$$\alpha = (kt)^{1/2} \quad (6.1.9)$$

Выражение (6.1.9) хорошо описывает окисление тонких металлических пластиноок, например, кривые 3 и 4 на рис.6.1.1. Для многокомпонентных систем с несколькими параллельными реакциями кинетические кривые могут подчиняться линейному (6.1.7), экспоненциальному (6.1.8) или логарифмическому закону:

$$\alpha = k \lg(at + b) \quad (6.1.10)$$

где: a и b – некоторые постоянные величины.

Конкретное кинетическое уравнение диффузионно-контролируемой реакции зависит от геометрии частиц, образующихся в результате реакции. Например, для цилиндрической частицы с радиусом r справедливо выражение Валанси:

$$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha = kt/r^2 \quad (6.1.11)$$

При реакциях, протекающих в сферических частицах с радиусом r , может быть использование уравнение Яндерса для сжимающегося объема:

$$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3} = kt/r^2 \quad (6.1.12)$$

Если при формировании покрытий образуется шпинелевидная структура, то справедливо уравнение Журавлева:

$$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2 = kt/r^2 \quad (6.1.13)$$

Процесс разрушения керамического покрытия за счет диффузии из металлической подложки в сферические частицы керамики может описываться уравнением Данвolda-Вагнера:

$$\ln \left[\frac{6}{\pi^2 (1 - \alpha)} \right] = \frac{\pi D t}{r^2} \quad (6.1.14)$$

Рассмотрим конкретный случай кинетического описания гетерофазных процессов, протекающих при формировании и эксплуатации покрытий. Предположим, на поверхности металла (сталь) формируется упрочняющее покрытие, обладающее повышенной твердостью. Оно представляет собой зерна диборида титана TiB_2 , закрепленные в стеклосвязке состава $Na_2O \cdot CaO \cdot SiO_2$. При формировании такого покрытия порошок диборида титана (близкие к сферическим частицы размером 300-500 мкм) припекается в стеклосвязке при 800-900 °C на поверхности металла. Кинетически значимыми могут быть реакции растворения железа и легирующих сталей добавок в оксидном расплаве, или их взаимодействие с TiB_2 и взаимодействие твердого диборида титана с оксидным расплавом. Для практических целей (работоспособность и эксплуатационная надежность покрытия) наиболее важной является кинетика растворения TiB_2 в натриевокальциевом силикатном расплаве.

На рис. 6.1.3 показано изменение концентрации диборида титана (кривая 1) и скорости реакции (кривая 2) со временем, т.е. зависимости $c_{TiB} = f(t)$ и $dc_{TiC}/dt = f(t)$. Характер изменения концентрации диборида титана со временем показывает, что линейный и логарифмический законы здесь не применимы.

Первичную обработку результатов проведем по уравнению Аврами-Ерофеева (6.1.6), переписав его в виде:

$$[-\ln(1 - \alpha)] = kt^n \quad (6.1.15)$$

и прологарифмировав:

$$\lg[-\ln(1 - \alpha)] = \lg k + n \lg t \quad (6.1.16.)$$

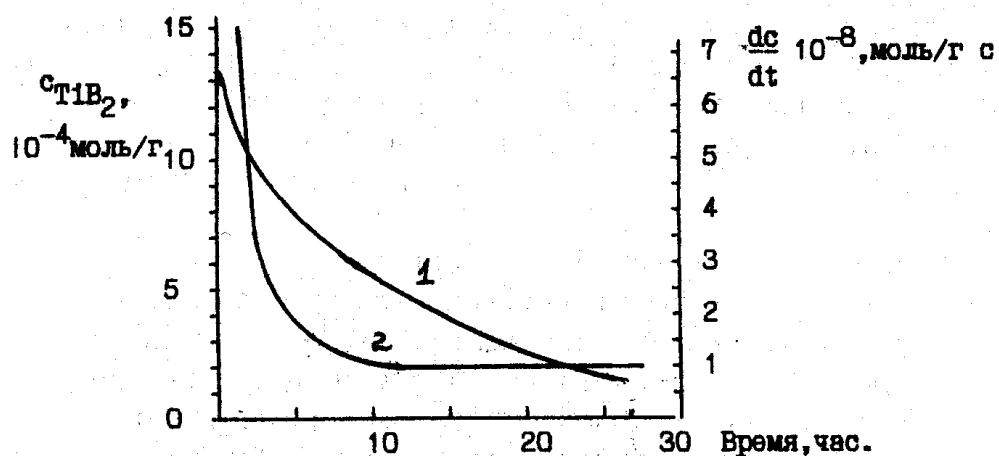


Рис. 6.1.3. Зависимость концентрации диборида титана (1) и скорости взаимодействия (2) от времени изотермической выдержки.

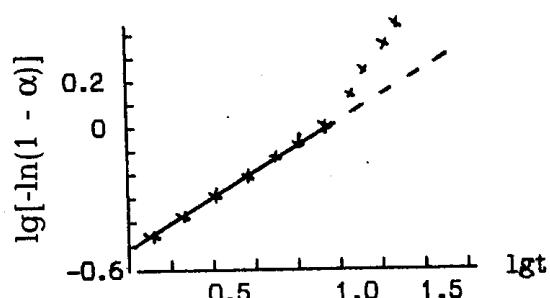


Рис. 6.1.4. Кинетические зависимости реакции диборида титана с натриевокальциево-литиевым расплавом, представленные в координатах уравнения Аврами-Ерофеева.

(6.1.16) как уравнение прямой линии $y = ax + b$, то, в случае ее линейности, тангенс угла наклона должен дать величину n , а отрезок на оси $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ – величину $\lg k$.

Наличие линейного участка на начальном этапе взаимодействия TiB_2 с оксидным расплавом свидетельствует о применимости уравнения (6.1.16) в интервале значений α от 0 до 0,6. Величина углового коэффициента линейной зависимости, соответствующая показателю степени n , составляет 0,5. Такие значения n отвечают модели диффузионно контролируемой реакции с мгновенным образованием зародышей фазы продуктов реакции. По достижении реагирующей системой степени превращения больше 0,6, наблюдается отклонение от закономерностей, описываемых уравнением Аврами-Ерофеева в сторону более медленного протекания процесса взаимодействия.

Уменьшение скорости реакции обусловлено ростом толщины слоя продуктов реакции и зависимостью от геометрии реакционной границы. Так как площадь поверхности раздела уменьшается по мере протекания реакции, для описания хода процесса при $\alpha > 0,6$ следует выбрать уравнения сжимающегося объема (6.1.12 - 6.1.14); в этом случае величина n должна быть больше и составлять 1,0-1,2. Для других типов реакций величины n могут принимать еще большие значения.

Дальнейший кинетический анализ проводится путем сопоставления экспериментальных и теоретических зависимостей в координатах "степень превращения-приведенное время". На рис.6.1.5 показаны зависимости степени превращения a от времени, приведенного к масштабу $t_{0,5}$, полученные экспериментально, и расчетные данные, полученные при теоретическом анализе кинетических данных [1, 2].

В этих выражениях величина a определена как доля про-реагировавшего диборида титана, т.е. отношение концен-трации диборида титана при времени t к концентрации диборида титана в исходной смеси.

На рис.6.1.4 приведена за-висимость $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\lg t$ для анализируемой нами кинетической кривой. Если представить выражение

Как видно из рис.6.1.5, теоретическая кривая, наилучшим образом описывающая совокупность экспериментальных данных, отвечает уравнению Яндера (6.1.12). Кинетика реакции, удовлетворяющая этому уравнению, определяется диффузией в растущем слое продукта и уменьшением объема частиц твердого реагента по всем трем измерениям в результате продвижения реакционной границы раздела.

Эффективное значение константы скорости реакции, вычисленное по величине углового коэффициента зависимости $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$ от $\lg t$ составляет $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/с. Определение значения константы скорости, имеющей размерность коэффициента диффузии, дает для максимального размера зерен диборида титана величину $2 \cdot 10^{-11}$ см²/с.

Приведенный выше кинетический анализ концентрационных кривых взаимодействия диборида титана с оксидным расплавом в изотермических условиях привел к выбору кинетики и механизма реакции. Для других реакций ход рассуждений аналогичен, но выбор подходящего кинетического уравнения должен быть индивидуальным для каждого конкретного случая.

Таким образом, для выбора оптимальных условий формирования и эксплуатации покрытий, необходимо рассмотреть зависимости $\alpha = f(kt)$ и на основе кинетического анализа этих зависимостей прогнозировать температурно-временные режимы.

6.1.2. Описание кинетики диффузионных процессов в многокомпонентных системах

Диффузия представляет собой процесс перераспределения вещества во времени и пространстве под действием внутренних и внешних сил. Кинетику диффузионных процессов можно рассматривать либо с позиции термодинамики необратимых процессов (феноменологический подход), либо с позиции случайных перемещений отдельных частиц (подход с точки зрения статической физики). В первом случае, диффузия представляет со-

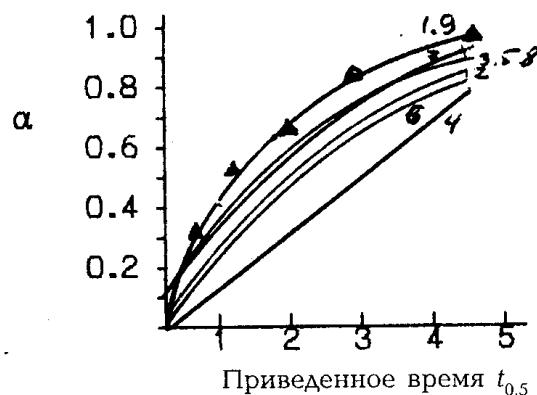


Рис. 6.1.5. Экспериментальные (1) и теоретические зависимости степени превращения, рассчитанные по уравнениям: 2 – (6.5); 3 – (6.6); 4 – (6.7); 5 – (6.8); 6 – (6.9); 7 – (6.10); 8 – (6.11); 9 – (6.12); 10 – (6.13); 11 – (6.14).

бой макроскопический процесс распространения вещества, в котором происходит любое необратимое изменение. Во втором случае, диффузия представляет собой микроскопический процесс, поскольку в основе ее лежат случайные блуждания отдельных частиц, характеризующиеся среднеквадратичными смещениями и углами между ними. Оба подхода приводят к тождественным уравнениям, связывающим потоки и кинетические коэффициенты, поэтому задачей теории диффузии является нахождение явных выражений для этих величин.

6.1.2.1. Термодинамический подход к решению диффузионных задач

Основным уравнением, описывающим процесс установления равновесного распределения концентраций, является гидродинамическое уравнение непрерывности среды:

$$\frac{\partial \rho(t, \vec{r})}{\partial t} = di dj(t, \vec{r}) = Q \quad (6.1.17)$$

где: $\rho(t, \vec{r})$, $j(t, \vec{r})$ — соответственно, плотность вещества и плотность потока вещества в момент времени t с радиусом вектором \vec{r} ; Q — мощность источника, т.е. относительное увеличение плотности, возникающее в единице объема за единицу времени. При отсутствии химических реакций $Q = 0$.

Термодинамика необратимых процессов рассматривает воспроизведение энтропии во времени как основу процессов массопереноса. При диффузии нескольких компонентов необходимо учитывать зависимость потоков от всех движущих сил:

$$J_i = - \sum L_{ij} \bar{X}_j \quad (6.1.18)$$

где: L — некоторые термодинамические коэффициенты.

Выражение (6.1.18) постулирует, что возникновение потоков обусловлено термодинамическими причинами, характеризующимися величинами X_j , которые называются обобщенными термодинамическими силами. Явный вид X_j можно установить из соображений размерности, считая, что движущей силой диффузии является градиент химического потенциала. Тогда:

$$J_i = - \sum L_{ij} \operatorname{grad} \mu_i \quad (6.1.19)$$

В изобарно-изотермическом процессе химический потенциал зависит от температуры, давления и состава, который определяется $n-1$ концентрациями c_i в n -компонентной системе, причем:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad (6.1.20)$$

Для этого процесса:

$$\text{grad } \mu_i = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} \right) \text{grad } c_j \quad (6.1.21)$$

Для неидеальных систем:

$$\Delta \mu_i = \Delta \mu_i^0 + kT \ln c_i \gamma_i \quad (6.1.22)$$

где: $\Delta \mu_i^0$ – стандартный химический потенциал, не зависящий от концентрации; γ_i – коэффициент термодинамической активности; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Сочетанием (6.1.21) и (6.1.22) получим:

$$\frac{1}{kT} \frac{\partial \mu_i}{\partial c_j} = \frac{1}{c_i} g_{ij} = \frac{1}{c_i} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_j} \right) \quad (6.1.23)$$

где: g_{ij} – термодинамический множитель.

Теперь выражение (6.1.18) для потока может быть записано:

$$J_i = - \sum_{j=1}^n D_{ij} \text{grad } c_j \quad (6.1.24)$$

причем

$$D_{ij} = kT \sum_{j=1}^n \frac{1}{c_j} - L_{ij} g_{ij} \quad (6.1.25)$$

Величины D_{ij} называются парциальными коэффициентами диффузии.

Таким образом, выражения (6.1.24) и (6.1.25) показывают, что для описания процесса диффузии требуется большое количество термодинамических и кинетических характеристик; при этом коэффициенты диффузии являются сложной функцией экспериментально определяемых величин.

Рассмотрим бинарную систему, состоящую из атомов сорта 1 и их изотопов 2. Эта система образует идеальный раствор с $\gamma_1 = \gamma_2 = 1$, $g_{11} = g_{22} = 1$, $g_{12} = g_{21} = 0$. Тогда при условии $\text{grad } c_1 = \text{grad } c_2$:

$$J_1 = - \left(\frac{kTL_{11}}{c_1} - \frac{kTL_{12}}{c_2} \right) \text{grad } c_1 \quad (6.1.26)$$

$$j_2 = - \left(\frac{kTL_{22}}{c_2} - \frac{kTL_{21}}{c_1} \right) \text{grad } c_2 \quad (6.1.27)$$

Выражения для 1 закона Фика для потоков 1 и 2 компонента:

$$\begin{aligned} j_1 &= -D_{12} \text{grad } c_1 \\ j_2 &= -D_{21} \text{grad } c_2 \end{aligned} \quad (6.1.28)$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} D_{12} &= - \left(\frac{kTL_{11}}{c_1} - \frac{kTL_{12}}{c_2} \right) \text{grad } c_1 \\ D_{21} &= - \left(\frac{kTL_{22}}{c_2} - \frac{kTL_{21}}{c_1} \right) \text{grad } c_2 \end{aligned} \quad (6.1.29)$$

В этом случае парциальные коэффициенты диффузии могут быть идентифицированы как коэффициенты самодиффузии $D^* = D_{12} = D_{21}$, определяемые, например, с помощью радиоактивных индикаторов. В двухкомпонентной системе с разными атомами, тем более в многокомпонентной, нельзя выделить члены типа коэффициентов самодиффузии. Выражения для потоков значительно упростятся, если пренебречь всеми L_{ij} с ($i \neq j$) по сравнению с L_{ii} . Тогда (6.1.29) примет вид:

$$D_{12} = D^* = kTL_{11}/c_1 \quad (6.1.30)$$

В общем виде парциальные коэффициенты могут быть записаны:

$$D_{ij} = L_{ij} (\partial \mu_i / \partial c_j) \quad (6.1.31)$$

что приводит к выражению:

$$D_{ij} = (c_i/c) D_i^* g_{ij} \quad (6.1.32)$$

Таким образом, термодинамический подход позволяет определить парциальные коэффициенты диффузии в многокомпонентной системе, если имеются явные выражения для термодинамических функций и определенный набор кинетических коэффициентов.

К описанию процессов диффузии можно подойти с позиций статистической физики. В этом случае, как основа диффузии рассматриваются отдельные прыжки частиц, коррелированные или некоррелированные. Для равновероятных прыжков частиц в изотропной системе устанавливается соотношение между коэффициентами самодиффузии D_i , длиной прыжка d_i и временем прыжка t_i :

$$D_i^* = \delta^2/2t_i \quad (6.1.33)$$

Теория случайных блужданий описывает диффузионное перераспределение частиц как последовательность вероятных прыжков:

$$(c_i/t) + \operatorname{div} j = 0, \quad (6.1.34)$$

что аналогично (6.1.17) и

$$j_i = -\operatorname{grad}(D_i^* c_i) + c_i v_i \quad (6.1.35)$$

где v_i — коэффициент сноса, позволяющий учесть взаимное влияние различных компонентов системы. Его можно записать как:

$$v_i = -(D_i^*/kT)\operatorname{grad} u_i \quad (6.1.36)$$

где: u_i — энергия, которой обладает отдельный атом за счет взаимодействия со всеми другими частицами, включая частицы того же сорта и их вакансии.

В изотропной среде вектор коэффициента сноса направлен в сторону возрастания числа свободных позиций, которые может занимать рассматриваемая частица. В случае диффузии коэффициент сноса определяется разностью вероятностей переходов частиц:

$$v_i = (D_i^*/c_i^0) \operatorname{grad} c_i^0 \quad (6.1.37)$$

где: c_i^0 — некоторая концентрация, являющаяся функцией концентраций всех частиц системы.

Чтобы решить уравнения (6.1.36...6.1.37) в общем виде, нужно ввести параметры энергетического и концентрационного взаимодействия частиц; тогда результирующее смещение частицы может быть определено суммой факторов взаимодействия, что приводит к выражению для потока i -частицы:

$$J_i = \frac{D_i c_i}{c_i^0} \operatorname{grad}[kT \ln(c_i \gamma_i)] \quad (6.1.38)$$

если коэффициент термодинамической активности аппроксимируется как:

$$\gamma_i \approx \frac{D_i^0}{c_i^0} \exp\left(\frac{u_i}{kT}\right) \quad (6.1.39)$$

Выражение (6.1.39) по внешнему виду совпадает с формулой, полученной в термодинамическом подходе без учета перекрестных онзагеровских коэффициентов.

Таким образом, в рамках теории случайных блужданий, можно получить выражения для потоков и коэффициентов диффу-

зии в многокомпонентной системе аналогичные тем, что получены в феноменологическом подходе.

6.1.2.2. Определение диффузионных характеристик процесса

Для определения диффузионных характеристик процесса обычно анализируется распределение вещества в пространстве и времени, $c(x,t)$. Первый закон Фика (6.1.28) устанавливает зависимость между плотностью потока диффундирующего вещества и градиентом концентрации для стационарного потока. Второй закон Фика описывает процесс накопления диффундирующего вещества в разных точках среды как функцию времени:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(c) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (6.1.40)$$

- При выборе оптимальных условий формирования покрытий или условий эксплуатации изделий с покрытием чаще всего приходится решать две задачи: определение коэффициента диффузии D из известного заранее концентрационного распределения вещества при определенных времени и температуре диффузионного отжига, или определение при заданных начальных и граничных условиях эксперимента, концентрационного распределения вещества. При этом коэффициент диффузии может зависеть или не зависеть от концентрации.

Решение второго закона Фика в общем виде невозможно, поэтому выражение (6.1.40) может быть решено только при определенных граничных и начальных условиях. Рассмотрим некоторые случаи решения диффузионной задачи, в которых коэффициент диффузии не зависит от концентрации. Пусть имеется бесконечное тело, простирающееся по координате x от $-\mu$ до $+\mu$ и в это тело происходит диффузия из бесконечно тонкого слоя. Для всех $x > 0$ значение c в точке x к моменту времени t равно:

$$c = \frac{c_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (6.1.41)$$

где: c_0 — начальная концентрация диффузанта и D — коэффициент диффузии.

Выражение, аналогичное (6.1.41), может быть получено и для случая диффузии в полубесконечное пространство при изменении x от 0 до μ . Для случая диффузии из слоя конечной толщины h в слой, заключенный между плоскостями $x=0$ и $x=1$, решение уравнения диффузии имеет вид:

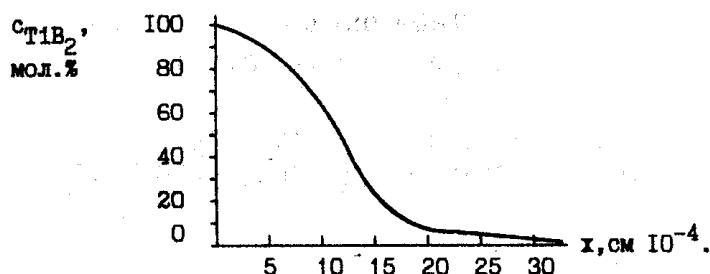


Рис. 6.1.6. Зависимость концентрации диборида титана от глубины проникновения за 24 часа при 900 °C.

$$c = \frac{c_0 l}{2\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{2}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{l} \left[1 - \exp \left(\frac{n^2 \pi^2 D t}{l^2} \right) \right] \right) \quad (6.1.42)$$

где: n — некоторое целое число.

Выражения (6.1.41-6.1.42) приведены здесь, потому что они, в некоторой степени, имитируют процесс растворения диборида титана в оксидном расплаве, который рассматривался выше при описании кинетики гетерогенных реакций. Другие частные решения уравнения второго закона Фика изложены более подробно в монографиях по диффузии [3-4]. Рассмотрим распределение концентрации диборида титана по глубине его проникновения в оксидный расплав при постоянной температуре 900 °C и длительности изотермической выдержки в 24 часа, рис.6.1.6.

Вспомним, что приведенный выше кинетический анализ позволил предположить диффузионно-контролируемую реакцию с мгновенным образованием зародышей новой фазы, равномерным продвижением реакционной границы раздела и трехмерным уменьшением объема реагента. Диффузионное уравнение может быть записано в виде:

$$c = \frac{c_0}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (6.1.43)$$

где величина $\operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})$ называется функцией ошибок Гаусса — $\operatorname{erf}(z)$. Она табулирована или представлена в виде монограмм [3-4]. Для определения коэффициентов диффузии необходимо, из экспериментальных данных, найти в точке x концентрацию $c(x,t)$ и, зная c , найти по таблицам, монограммам или графику функции $2c/c_0$ значения z .

Так как $z = (x/2\sqrt{Dt})$, то по заданному времени диффузии t можно найти D . В таблице 6.1 даны некоторые значения $2c/c_0$ и отвечающие им величины z .

Таблица 6.1
Функция ошибок Гаусса

$2c/c_0$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
z	1,2	0,9	0,73	0,59	0,48	0,38	0,29	0,19	0,095	0

Предположим из рис.6.1.6, что на глубине $15 \cdot 10^{-4}$ см концентрация дигорида титана составляет 20,9 мол.%, а поверхностная концентрация – 100 мол.% (чистые зерна дигорида титана). Величина $2c/c_0$ будет равна 0,418. По таблице 6.1 для данного $2c/c_0$ значение z равно 0,57. Так как $z = (x/2\sqrt{Dt})$, то для заданных x (в см) и t (в сек.) находим величину коэффициента диффузии:

$$D = \frac{x^2}{4z^2 t} = \frac{225 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 0.3249 \cdot 24 \cdot 3600} = 2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$$

Полученное значение коэффициента диффузии согласуется с величиной, полученной ранее из анализа кинетических кривых.

Возможен и графоаналитический метод вычисления коэффициентов диффузии, при котором используется решение уравнения (6.1.41):

$$\lg c = - (0,1086/D^*t)^{1/2} x^2 + \text{const} \quad (6.1.44)$$

В координатах $\lg c = f(x^2)$ строится зависимость, по угловому коэффициенту которой определяется величина D .

В том случае, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации, необходимо говорить о взаимной диффузии, т.е. о встречных потоках диффундирующих компонент. Скорость образования диффузационной зоны определяется коэффициентом взаимодиффузии, D , который может быть вычислен для диффузии в полубесконечное пространство по методу Больцмана-Матано:

$$D = \frac{1}{2t} \frac{dx}{dc} \int_0^c xdc \quad (6.1.45)$$

или для двух полубесконечных пластин по методу Вагнера:

$$\tilde{D}(c) = \frac{(c^+ - c^-)V_m(c^*)}{2t(dc/dx)_{x=x^*}} \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y^*}{V_m} dx + \int_{-\infty}^{x^*} \frac{1 - Y^*}{V_m} dx \right] \quad (6.1.46)$$

где: V_m – молярный объем; c – концентрация; x – глубина проникновения; t – время диффузационного отжига. Индекс (*) относится к некоторому фиксированному значению выбранной вели-

чины. Величина $Y^* = (c - c^-)/(c^+ - c^-)$ учитывает исходные концентрации диффундирующих компонентов. Если в исходных образцах $c^+ = 1$, $c^- = 0$, то уравнение (6.1.46) будет:

$$\tilde{D}(c^*) = \frac{(c^+ - c^-)V_m(c^*)}{2t(dc/dx)_{x=x^*}} \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{c}{V_m} dx + \int_{-\infty}^{x^*} \frac{1 - c}{V_m} dx \right] \quad (6.1.47)$$

Для систем, где молярный объем не изменяется, из уравнений (6.1.46-6.1.47) исключается V_m . При $x = \pm\infty$ значения c и $(1 - c)$ стремятся к постоянному значению и градиент $(dc/dx)_{x=x^*}$ незначителен. Поэтому, не делая большой ошибки, пределы интегрирования можно заменить началом и концом диффузационного профиля.

Расчет коэффициентов диффузии и обратная задача-расчет концентрационного профиля по заданной зависимости коэффициентов диффузии от состава, в этом случае, как правило, производится с помощью ЭВМ.

6.2.3. Анализ процессов формирования покрытий с помощью диаграмм состояния

В данном разделе будут рассмотрены соотношения между равновесными и неравновесными характеристиками гетерофазной реакции. Первые могут быть получены с помощью диаграмм состояния, вторые — при анализе концентрационных профилей гетерофазной реакции. На рис.6.1.7 показана диаграмма состояния двухкомпонентной системы А-В с конгруэнтно плавящимся соединением М, состав которого выражен определенным соотношением компонент на оси А-В в точке С.

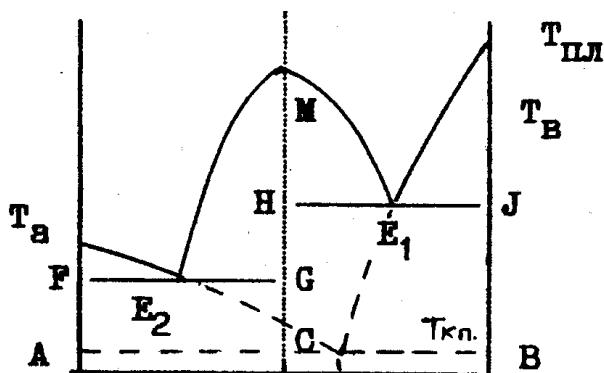


Рис. 6.1.7. Диаграмма состояния двойной системы А-В с конгруэнтно плавящимся соединением М (пунктир-квазивесная эвтектика).

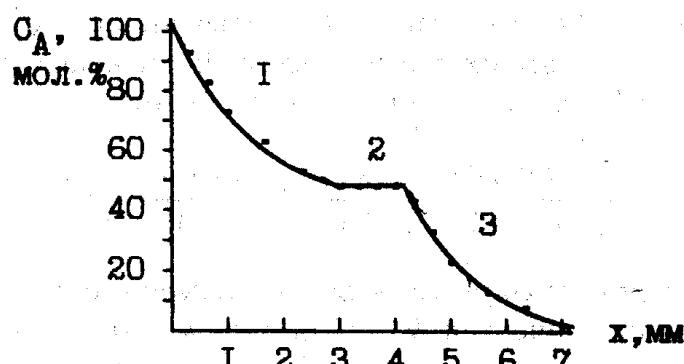


Рис. 6.1.8. Изменение концентрации компонента А при взаимодействии его с компонентом В за время t при температуре T .

Конгруэнтно плавящеся соединение М не дает твердых растворов со своими компонентами А и В. Ордината СМ делит эту диаграмму на две диаграммы А-С и С-В, которые вполне подобны диаграммам без химических соединений. Соединение М образует две эвтектики: E_1 с компонентом В и E_2 с компонентом А. Плавный максимум в точке М говорит о том, что соединение несколько диссоциирует. Ниже линий солидуса FG и HJ существуют твердые фазы отдельных компонентов и химического соединения. Конечно, приведенная выше диаграмма слишком простая; она не отражает многие аспекты поведения двухкомпонентной системы, такие как образование твердых растворов, сингулярные точки, и другие. С другой стороны, покрытия, как правило, представляют собой многокомпонентные системы, для которых отсутствуют диаграммы состояния. Но даже на этом простом примере можно увидеть некоторые кинетические закономерности гетерофазных систем. Рассмотрим некоторые из них.

На концентрационном профиле реагирующих веществ А и В, отражающем изменение концентрации любого из этих компонент по глубине при заданном времени взаимодействия t и температуре T (рис.6.1.8), можно отметить три участка.

На участке 1 происходит распределение А в В, участок 2 характеризует образование химического соединения и участок 3 - его распад. Если лимитирующей стадией образования химического соединения является подвод вещества (диффузионная кинетика), то скорость роста фазы химического соединения определяется законом Стефана-Больцмана:

$$x^2 = kt \quad (6.1.48)$$

где x — ширина фазы химического соединения; k — константа скорости процесса.

В соответствии с этим, ширина участка 2 на рис.6.1.8 при увеличении времени реакции должна увеличиваться пропорционально корню квадратному от времени. Поэтому, при выборе оптимальных условий формирования покрытия или эксплуатации изделия с покрытием, необходимо учитывать ту роль, которую это соединение оказывает на свойства покрытий. Если оно благоприятствует созданию необходимых свойств покрытия, то время формирования следует увеличить. В противном случае время формирования должно быть сокращено до минимума.

В этой связи необходимо отметить еще одну особенность применения кинетики гетерофазных реакций к покрытиям. Очень часто, зная скорость и механизм гетерофазной реакции, необходимо уменьшить взаимодействие компонент. В таком случае между подложкой и покрытием наносится барьерный слой. Например, очень часто для предотвращения газовой коррозии на турбинные лопатки газоперекачивающих установок наносится защитное покрытие на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. Однако, в процессе эксплуатации таких установок, происходит разрушение лопаток как следствие двух взаимосвязанных процессов. Покрытие из диоксида циркония, через которое газ проникает к подложке, обладает определенной пористостью. Компоненты легированных сталей (материала лопаток) диффундируют в оксидное покрытие и ухудшают его физико-механические свойства, что приводит к разрушению покрытия. Для предотвращения этих эффектов между подложкой и покрытием на лопатку наносится тонкий барьерный слой, состоящий из алюминия, иттрия, хрома и никеля. Барьерный слой выполняет демпфирующую функцию, т.е. затрудняет доступ газа к поверхности изделия, затрудняет диффузию основных компонентов легированных сталей к покрытию и сглаживает разницу в коэффициентах термического расширения подложки и покрытия.

Для выбора конкретного соединения или композиции, способных выполнить функцию барьерного слоя необходимо выполнить ряд условий:

- соединение или композиция должны быть термодинамически стабильны и химически устойчивы;
- барьерный слой должен согласовываться по физико-механическим свойствам с подложкой и покрытием;
- барьерный слой должен обеспечивать уменьшение скорости химических и диффузионных процессов в переходном слое между покрытием и подложкой.

Рассмотрим еще один пример. В последнее время стали широко использоваться изделия из титана и его сплавов в качестве конструкционных материалов. Сдерживает их применение только один фактор — высокая химическая активность титана. Для устранения этого недостатка используются многие виды защитных покрытий, в том числе эмалевые стекловидные покрытия, формируемые при температурах около 800 °С. При этих температурах и при дальнейшей эксплуатации изделия из титана и его сплавов могут сильно взаимодействовать с эмалевым расплавом или с покрытием. Поэтому, для надежности титановых конструкций со стекловидным покрытием необходим барьерный слой.

На рис.6.1.3 приведена зависимость растворимости диборида титана от времени. Химическая устойчивость диборида титана к оксидным расплавам значительно выше, чем у металлического титана или его сплавов. Это соединение термодинамически стабильно, имеет температуру плавления выше 2600 °С. Коэффициент линейного термического расширения его составляет $46 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Оно может быть использовано в качестве барьерного слоя, и необходимо выбрать условия его синтеза при разработке технологии нанесения покрытия. Из диаграммы плавкости Ti-B известно, что возможны два соединения в этой системе: TiB_2 и TiB . Поэтому, для выбора оптимальных условий синтеза первого из боридов титана, необходимо проанализировать концентрационные профили при взаимодействии титана с бором. На них, по аналогии с рис.6.1.8 возможны две ступеньки, и рост ширины фазы диборида титана можно рассчитать по уравнению 6.1.48. При разработке состава стеклоэмалевого покрытия следует синтезировать композицию с коэффициентом термического расширения $(45 \pm 5) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, т.е. с коэффициентом близким к КТР барьерного слоя, а не титана. Синтез диборида титана можно осуществить прямым борированием титана в вакууме. В бинарной системе Ti-B имеются три эвтектики и синтез диборида титана лучше всего проводить при температуре эвтектики, лежащей между элементарным бором и диборидом титана.

Обратимся к еще одной особенности выбора оптимальных условий формирования покрытий, связанной с диаграммами состояния. Известно, что эвтектическое плавление при пониженной температуре не является особым свойством, характерным только для эвтектических структур. Плавление при эвтектической температуре происходит и в том случае, если нагреваются приведенные в соприкосновение вещества, образующие эвтектическую систему. Такое плавление веществ, нагреваемых в контакте друг с другом,

при температуре более низкой, чем температура плавления каждого из этих веществ называется контактным плавлением. Хотя эффект контактного плавления не связан с определенным соотношением масс контактирующих веществ, полный переход в жидкое состояние при постоянной температуре эвтектического плавления происходит только при эвтектическом соотношении масс. Если масса одного из веществ больше, чем это отвечает составу эвтектической смеси, то избыточное количество этого вещества не переходит в расплав, а остается нерасплавившимся.

Существуют две теории о природе контактного плавления: диффузионная и адгезионная. По первой из них полагается, что начальная стадия контактного плавления обусловлена предшествующей взаимной диффузией атомов или ионов компонентов и образованием в поверхностных слоях соприкасающихся веществ твердых растворов, имеющих пониженную температуру плавления.

Процесс взаимодиффузии двух веществ А и В может быть представлен как процесс образования смешанного раствора. Первое вещество будет характеризоваться взаимодействием частиц А-А. Обозначим через e_{AA} энергию взаимодействия двух частиц А.

Второе вещество будет характеризоваться взаимодействием частиц В-В с соответствующей энергией e_{BB} . В получающемся смешанном растворе добавляется взаимодействие частиц А-В с энергией e_{AB} . Под энергией взаимодействия двух частиц следует понимать энергию, необходимую для разрыва соответствующей связи, взятую с обратным знаком, т.е. притяжению частиц соответствует отрицательное значение величины e , а отталкиванию - положительное.

Полная энергия смешанного раствора может быть представлена в виде суммы энергий чистых расплавов ϵ_A и ϵ_B , при условии, что они имеют одинаковое строение с образующимся расплавом и энергией смешения ΔW (энергия взаимообмена в нулевом приближении теории регулярных растворов):

$$\epsilon = N_A \epsilon_A + N_B \epsilon_B + N_A N_B \Delta W \quad (6.1.49)$$

где: N_A и N_B – мольные доли смещающихся компонент.

Если $\Delta W = 0$, то смешанный раствор образуется из чистых компонентов без теплового эффекта; при $\Delta W < 0$ энергия расплава меньше суммы энергий чистых компонентов, т.е. образование смешанного стекла сопровождается выделением тепла. И, наконец, положительные значения ΔW говорят об эндотермическом характере образования полищелочного стекла.

В решеточных теориях растворов обычно анализируется вклад в изменение изобарно-изотермического потенциала смешанного

раствора ΔG таких факторов, как различие в энергиях взаимодействия между частицами расплава ΔG_0 , различие в размерах частиц ΔG_1 и их упорядочения ΔG_2 по сравнению с идеальной системой ($\Delta G_{\text{ид}}$):

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ид}} + \Delta G_0 + \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (6.1.50)$$

В статистико-термодинамических моделях часто рассматривают отклонение системы от идеальности:

$$\Delta G^E = \Delta G - \Delta G_{\text{ид}} = \Delta G^0 + \Delta G^1 + \Delta G^2 \quad (6.1.51)$$

На основании интегральной формы уравнения Гиббса-Дюгема можно определить относительное значение каждого из вкладов при выбранном статистическом варианте конкретной модели расплава:

$$\Delta G_i = \sum_{j=1}^n N_j \Delta \mu_j \quad (6.1.52)$$

где: $\Delta \mu_i$ — изменение химического потенциала, связанное с тем или иным вкладом компонента в суммарное изменение изобарно-изотермического потенциала.

Исходные положения для решеточных моделей таковы:

1. $\Delta G^E = 0$, идеальный раствор.
2. $\Delta G^E = \Delta G^0$, регулярное приближение, постулирует, что основной вклад в изменение изобарно-изотермического потенциала смешанного раствора вносит энергия взаимодействия между его частицами.
3. $\Delta G^E = \Delta G^0 + \Delta G_2$, строго регулярное приближение, постулирует наряду с энергетическим вкладом и наличие эффекта упорядочения.
4. $\Delta G^E = \Delta G_1$, атермические растворы; постулируется изменение изобарно-изотермического потенциала за счет стерических вкладов.
5. $\Delta G^E = \Delta G^0 + \Delta G_1$, неатермические смеси молекул разных размеров, постулируется влияние энергетических и стерических факторов.
6. $\Delta G^E = \Delta G^0 + \Delta G_1 + \Delta G_2$, решеточные модели Баркера учитывают все виды вкладов.

Рассмотрим более подробно модель регулярных растворов

$$\Delta G^E = \Delta G^0 \quad (6.1.53)$$

Регулярные растворы характеризуются тем, что энтропия их смешения идеальна, а энталпия смешения может быть выражена:

$$\Delta H = \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \Delta B \quad (6.1.54)$$

где: ΔW — изменение энергии системы при смешении компонентов с мольными долями N_A и N_B .

Коэффициенты активности компонентов регулярного раствора определяются следующим образом:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A &= \frac{\Delta W}{RT} N_B^2, \\ \ln \gamma_B &= \frac{\Delta W}{RT} N_A^2 \end{aligned} \quad (6.1.55)$$

Отклонение системы от идеальности будет определяться соотношением:

$$G = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_B^2}{\partial \ln N_A} \quad (6.1.56)$$

При исследовании контактного плавления было установлено, что первые признаки взаимного проникновения веществ проявляются при температуре на 25-40 °С ниже температуры эвтектики. Таким образом, согласно представлениям о контактном плавлении как о процессе образования растворов за счет взаимной диффузии можно предположить, что контактное плавление происходит как результат проявления энергии смешения. Особого рассмотрения заслуживают процессы контактного плавления в двойных системах, в которых в твердом состоянии в равновесных условиях существует химическое соединение. Если обратиться к системе, представленной на рис. 6.1.7, то здесь контактное плавление чистых компонентов А и В происходит при температуре, более низкой, чем температуры плавления обеих эвтектик. Эффект контактного плавления в системе с химическим соединением носит название метастабильного контактного плавления, и связан с возможностью образования квазиравновесной эвтектики, состав и температура плавления которой определяются пересечением линий ликвидуса диаграммы состояния, экстраполированной в область твердого состояния. На рис. 6.1.7 такая экстраполяция показана пунктиром; ей отвечает температура контактного плавления $T_{к.п.}$ и состав P .

Адгезионная модель контактного плавления строится на предположении, что в микроучастках физического контакта, образу-

ющихся при соприкосновении двух веществ происходит взаимодействие поверхностных атомов. Характер возникающих связей, энергия межатомного взаимодействия зависят от природы сил связи в каждом из исходных веществ. Пониженная температура начала плавления вещества на межфазной границе определяется не только энергиями ϵ_{AA} , ϵ_{BB} , ϵ_{AB} , как в предыдущей модели, но и размерным соответствием в расположении атомов на поверхности и характеристиками упругих свойств контактирующих фаз и связанной с этим упругой энергией на межфазной границе.

Сопоставляя обе модели нетрудно заметить, что главное различие между ними заключается в определении движущих сил процесса на межфазной границе. В первом случае это градиент химического (электрохимического для заряженных частиц) потенциала или скачок потенциала на межфазной границе. В любом случае, эффект контактного плавления обусловлен смещением температуры фазового равновесия в граничном слое одного из контактирующих веществ.

6.2. Классификация функциональных покрытий

На современном этапе не существует общепринятой классификации покрытий. Как правило, каждая группа исследователей или разработчиков материалов указывает суммарные физико-механические или физико-химические свойства материала, состоящего из подложки с покрытием. Поэтому, приводимая ниже классификация достаточно условна и отражает субъективный подход авторов к имеющимся в мировой и отечественной литературе попыткам классификации покрытий.

Наиболее часто в систематике покрытий различаются два подхода: классификация, основанная на способах нанесения покрытия, и классификация, основанная на свойствах покрытий.

В первом случае рассматриваются технологические принципы нанесения покрытий: напыление, осаждение из газовой, жидкой или твердой фазы, химическое взаимодействие и т.п. Во втором случае рассматриваются физико-механические или физико-химические свойства (функции), которые наносимые покрытия придают конструкционному материалу. Рассмотрим эти подходы более внимательно.

6.2.1. Шликерно-обжиговые покрытия

Шликерно-обжиговый метод нанесения покрытий основан на полном или частичном оплавлении материала, образующего по-

крытия на поверхности защищаемого материала. Одна из разновидностей этого метода известна с давних пор и носит название эмалирования. [5- 8]. Однако, шликерно-обжиговым методом можно наносить не только силикатные эмали, но и многие другие покрытия, если они плавятся при доступных температурах во время обжига изделий. Технологический процесс нанесения шликерно-обжиговых покрытий состоит из следующих стадий:

- приготовление шликера (если покрытие наносится мокрым способом) или измельченной пудры (сухое нанесение покрытия);
- подготовка поверхности подложки;
- формирование покрытия.

6.2.1.1. Приготовление шликера

Шликер представляет собой водную (в общем случае, жидкую) композицию (взвесь), состоящую из твердых компонентов покрытия, пластических компонентов и электролита. Твердые компоненты покрытия могут вводиться в состав шликера в виде порошков металлов, оксидов или других соединений. Тонина помола, т.е. размер частиц этих порошков, определяет в дальнейшем устойчивость шликера. Этой же цели служат пластические компоненты (чаще всего глины и бентонит). Кроме того, глинистые вещества определяют способность слоя шликера приставать к поверхности подложки и прочность этого слоя при высушивании. Повышение дисперсности компонентов шликера достигается увеличением продолжительности помола. Помольное оборудование сопровождает практически все способы нанесения покрытий. В случае шликерно-обжиговых покрытий применяются дробильные и помольные шаровые мельницы, вибромельницы и конусные инерционные дробилки. Эта операция очень трудоемка. Например, продолжительность помола в вибромельницах достигает 4-5 часов для достижения тонины помола в 8-10 мкм. Частицы такого размера в шаровых мельницах получаются за 140-150 часов помола.

Перед нанесением шликера на поверхность изделий ему должно быть придано особое вязкое состояние, которое определяет возможность нанесения ровного слоя надлежащей толщины. Эта операция называется заправкой шликера. В качестве заправочных средств используются растворы электролитов. Под их влиянием чешуйчатые частицы пластических компонентов смыкаются друг с другом и образуют каркас, который делает жидкую систему малоподвижной. Незаправленный шликер можно рассматривать как структурированную жидкость, а заправленный - как пластическое тело. При встrijивании или взбалтывании зап-

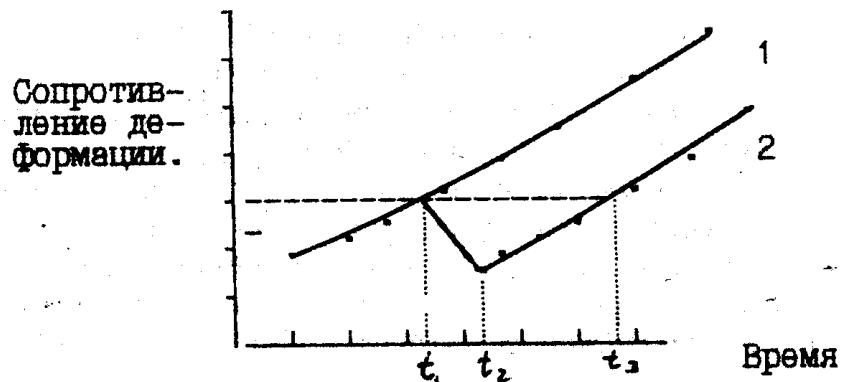


Рис. 6.2.9. Кривые тиксотропного загустевания и разжижения шликара. 1 — сопротивление деформации структурированной жидкости; 2 — сопротивление деформации структурированной жидкости за время от t_1 до t_2 .

равленного шликара он становится легко подвижным, но спустя некоторое время вновь загустевает. Разжижение структурированных дисперсных систем под механическим воздействием и их последующее самопроизвольное застудневание называется тиксотропией. Сущность этого явления видна на рис.6.2.9.

Структурированные жидкости деформируются под действием любой малой силы, так как взаимодействие между фрагментами структуры определяется непрочными силами межмолекулярного сцепления. Пластические тела начинают течь при нарушении целостности каркаса.

Сопротивление тиксотропных структурированных систем любому виду деформации с течением времени возрастает из-за постепенного упрочнения структуры, кривая 1. Пусть за некоторый промежуток времени от t_1 до t_2 на систему оказывается внешнее воздействие, например встряхивание или размешивание. Как результат механического воздействия, происходит резкое уменьшение сопротивления деформации. После прекращения этого воздействия структура тиксотропной системы восстанавливается постепенно и за время от t_2 до t_3 сопротивление деформации достигает уровня начала воздействия. Это время называется временем застудневания, кривая 2. Оно зависит от природы и концентрации электролита, количества и качества различных компонентов шликара. Если время застудневания мало, то шликер не успевает равномерно покрыть поверхность подложки, если оно велико — шликер "сбегает", образуя подтеки.

Заправка шликара — очень важная технологическая операция и она определяет, в конечном итоге, успех нанесения покрытия данным методом.

6.2.1.2. Подготовка поверхности подложки

Для обеспечения нужного сцепления подложки с покрытием в практике нанесения покрытий применяют химический и механический способы обработки поверхности. Первый из них применяется, когда покрытие наносится на тонкостенное изделие или когда недопустимы механические воздействия на защищаемое изделие. При массивных и толстостенных габаритах изделия применяется механическая обработка поверхности.

Поверхность любого изделия содержит следы влаги, углекислоты или ржавчины (для металлов и металлизированных композиций), продукты коррозии подложки и остатки средств механического формования изделий. Для их удаления при химическом травлении применяются органические растворители или неорганические кислые, щелочные или нейтральные растворы. Их выбор определяется составом подложки. Рассмотрим более внимательно методы подготовки поверхности металлов, а именно на них чаще всего наносятся покрытия. Органические растворители — бензин, ацетон, бензол, толуол и другие, активно растворяют жировые и масляные загрязнения, но они в последнее время применяются достаточно редко из-за их высокой горючести и токсичности. Поэтому, чаще всего применяют термическую обработку металлов с последующим травлением их в кислотах. Такая обработка позволяет удалять при нагревании органические соединения, а последующее травление растворяет оксидную пленку и придает поверхности определенную шероховатость, что способствует сцеплению покрытия с подложкой. Например, низколегированные стали выдерживают в печах при 700-750 °С; при этом достигается выгорание жиров и масел. Образующуюся окалину удаляют в растворах соляной или серной кислоты. Но кроме калины частично растворяется и железо, что, во-первых, приводит к неоправданному расходу металла и, во-вторых, выделяющийся водород частично поглощается железом, что приводит к появлению пороков при формировании покрытий (рыбья чешуя, пузыри и т.д.). Поэтому в травильные растворы вводят ингибиторы.

Высоколегированные стали более устойчивы к растворам кислот, поэтому их очистка производится методом анодного электрохимического травления.

Титан и его сплавы после термического обжига обрабатывают в растворах кислот с добавкой фтористого натрия. Наряду с кислотной проработкой может применяться и травление в щелочных растворах.

Механическая обработка поверхности подложки производится с помощью пескоструйных аппаратов. При этом происходит высококачественная очистка поверхности и придание ей шероховатости. Можно заменять песок стальной и чугунной крошкой, карбидом кремния, корундом, частицы которых имеют более острые и твердые кромки. В пескоструйных и абразивоструйных аппаратах абразив подается на изделие сжатым воздухом под давлением до 6 атм. При его воздействии на поверхность отдельные частицы абразива разрушаются, образуя пыль. Для ее удаления абразивная или песчаная смесь периодически просеивается. Другим недостатком этого метода подготовки поверхности является загрязнение ее абразивом, поэтому после абразивной обработки поверхность изделия необходимо тщательно промывать. Поверхность некоторых изделий (литье, поковки) можно обрабатывать круглой стальной дробью (дробеметная обработка). При этом не только поверхность очищается, но и происходит наклеп, т.е. упрочнение поверхностного слоя металла. В дробеметных установках дробь подается на очищаемую поверхность под действием центробежной силы роторных установок.

Следует помнить, что каждый материал изделия, на который наносится покрытие, требует разработки своей методики очистки поверхности. Возможность сочетания подготовки поверхности и придания ей некоторых физико-механических свойств также не следует сбрасывать со счетов. Более подробно некоторые виды подготовки поверхности изделий описаны в [5-9].

6.2.1.3. Нанесение шликера или пудры

Выбор метода нанесения шликера на поверхность изделия зависит, в первую очередь, от размеров покрываемого изделия. Легкие малогабаритные изделия покрываются шликером методом окунания или полива. Эти операции производятся вручную. После окунания (полива) шликер неравномерно ложится на поверхность, поэтому необходимо встряхивание или вращение детали со шликером, чем достигается равномерность слоя. Два фактора определяют качество нанесенного шликера: практические навыки наносящего шликера и кроющая способность шликера, которая, как отмечалось выше, зависит от тонины помола, консистентности и плотности шликера.

Если изделие тяжелое или больших размеров, шликер наносится с помощью распылителей (пульверизаторов), которые обычно применяются в лакокрасочной промышленности. Качество нанесения покрытия зависит не только от качества шликера, но и от угла разлета в распылителе и от расстояния до изделия.

Особое внимание в шликерно-обжиговой технологии уделяется нанесению покрытий на внутренние поверхности полых изделий и труб. В этом случае чаще всего применяют заливку изделия шликером или пульверизацию с последующим сливом остатков шлиker'a. Возможно применение вращающихся распылителей или турбин, и центробежное литье.

В последнее время широкое распространение, особенно в эмалировочной промышленности, получили электроразрядные методы нанесения шлиker'a. Один из примеров таких установок может быть следующим: через камеру по конвейеру движутся изделия мимо коронирующих сеток, на которые подан высокий отрицательный потенциал, до 150 киловольт. Между коронирующими сетками и изделиями возникает электрическое поле напряженностью до 5кV/см, и коронирующий разряд. Шлиker подается через пневмораспылители в камеру и, благодаря градиенту потенциала, частицы его осаждаются на изделии.

Сухие порошки и пудры наносятся на изделие с помощью механических или электрических сит. Как правило, сухим способом наносят второй и последующие слои покрытия при многослойном покрывании. В этом случае также возможно применение электроразрядных методов.

Важное место в процессе нанесения шлиker'a занимает его сушка. Если шлиker жидкой консистенции сразу же поместить в печь обжига, то при улетучивании продуктов, произойдет нарушение целостности покрытия. Поэтому изделие с нанесенным шликером помещают в сушильный шкаф или подвергают инфракрасному нагреву. В зависимости от состава покрытия, выбирается температура и время сушки. Водные шлиker'a сушат в течение 15-20 мин. при температуре 150- 200 °C.

6.2.1.4. Обжиг покрытия

На стадии обжига покрытий происходит их формирование, т.е. равномерное оплавление шлиker'a, сопровождающееся химическими, физическими и диффузионными процессами. Оплавление шлиker'a возможно в двух вариантах: путем полного разогрева изделия и покрытия, и путем частичного разогрева поверхностного слоя методом индукционного нагрева.

При полном разогреве изделие с высушенным шликером помещается в печь с заданной атмосферой. Если покрытие состоит из оксидных компонентов, то обжиг таких покрытий производят в электрических печах с кислородной (воздушной) атмосферой. Кислород, содержащийся в печном пространстве, не реагирует с компонентами шлиker'a, но может окислять поверхность метал-

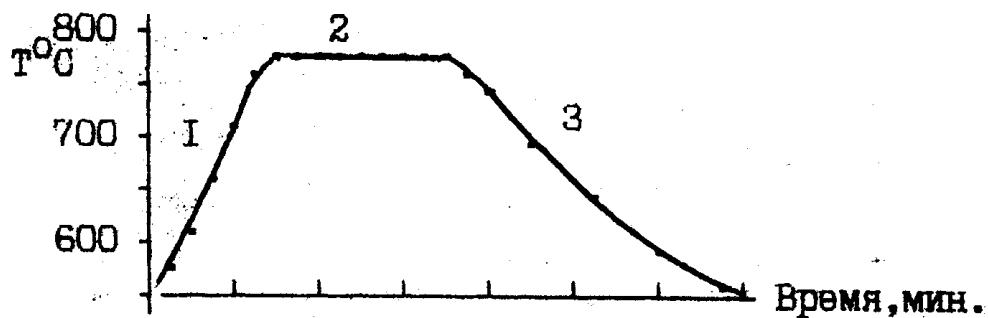


Рис. 6.2.10. Температурно-временной режим формирования шликерно-обжигового покрытия на стали.

лической подложки. Небольшое количество оксидов железа может способствовать улучшению сцепления подложки с покрытием. Для других металлов, а также, если они входят в состав шликера, окислительная атмосфера печи может быть непригодной. Чтобы предотвратить чрезмерное окисление металлической подложки или металлических частиц, входящих в состав покрытия, обжиг таких покрытий производят в инертной атмосфере – неон, гелий, аргон, азот. В тех случаях, когда не происходит вспучивания покрытия, его обжиг можно вести в вакууме. Иногда применяют восстановительную атмосферу печи.

Состав шликера определяет и температуру формирования покрытия. Оплавление шликера необходимо проводить при такой температуре, чтобы время формирования покрытия не было бы чрезмерным и чтобы нагревание не разрушало подложку. Например, повышение температуры отжига стальных изделий с покрытием с 850 °С до 950 °С может привести к короблению изделия, появлению дефектов и т.д.

Как правило, выбор температуры и времени обжига покрытия подбираются экспериментально. На рис.6.2.10. показан пример температурно-временного режима формирования шликерно-обжигового покрытия на стальной металлической подложке.

На этом рисунке можно выделить три участка. На первом участке происходит разогрев изделия с высущенным шликером. Скорость подъема температуры зависит от многих факторов, но главным условием является сохранность слоя покрытия. Участок 2 – изотермическая выдержка, при которой должно сформироваться покрытие. Продолжительность изотермической выдержки включает в себя завершение процессов формирования покрытия. На третьем участке происходит остывание изделия с покрытием. При этом важно, чтобы остаточные напряжения, возника-

ющие в системе, успели бы отрелаксировать, иначе может произойти отслоение покрытий или их скол. Кроме того, существуют определенные требования к размерам жарового пространства печи по отношению к размерам изделия, что также сказывается на выборе режимов обжига. Технологический режим оплавления покрытий без нагревания изделия в целом требует для своего осуществления специальной аппаратуры – например, индукторов. При этом покрытие оплавляется при непрерывном движении изделия или индуктора. Глубина прогрева стали при индукционном нагреве зависит от частоты тока, температуры и времени нагрева. Чтобы нагреть сталь 08kp за 1 мин. до 1000 °С следует применить ток частотой 10 кГц; при этом сталь прогревается только на глубину 1-2 мм.

Методом индукционного нагрева в настоящее время производится эмалирование труб. Выбор формы индуктора позволяет оплавлять покрытия любой конфигурации.

В заключение этого раздела следует отметить, что шликерно-обжиговые покрытия применяются для защиты до 650 °С деталей реакторов химической и пищевой промышленности, трубопроводов, паровых котлов, деталей радиоэлектроники и т.д. Для защиты в температурном интервале 650-1400 °С шликерно-обжиговые покрытия наносятся на детали дизелей и газотурбинных установок, на конструкции металлургической и атомной промышленности, на заготовки цветных и тугоплавких сплавов при их переработке. При температуре выше 1400 °С требуют защиты детали ракетной и авиационной техники, теплоэнергетика.

6.2.2. Нанесение покрытий из растворов

Необходимость больших затрат времени на измельчение компонентов шликера, трудности при нанесении шликера на поверхности изделий сложной формы, недостаточная механическая устойчивость шликеров ограничивают применение этой технологии.

Для получения некоторых видов оксидных покрытий в настоящее время используются способы нанесения покрытий из растворов. При этом достигается большая мелкозернистость покрытия и возможность нанесения покрытия на изделия сложных форм. Основу этих методов составляют структурированные растворы, т.е. растворы, степень связанности элементов каркаса которых увеличивается в результате коллоидно-химических процессов. Такими процессами могут быть процессы мицеллообразования, формирование золей и гелей. Рассмотрим этот способ нанесения

покрытий на примере получения электроизоляционных оксидных покрытий.

Основными технологическими стадиями являются подготовка поверхности металла, приготовление коллоидных и полуколлоидных растворов, их нанесение, сушка и формирование покрытий. Если процесс подготовки металла в растворной технологии мало чем отличается от таковой при шликерно-обжиговой технологии, то остальные стадии имеют свою специфику, на которой надо остановиться более подробно.

6.2.2.1. Приготовление растворов структурирующего вещества

Необходимость получения защитных электроизолирующих покрытий с большим удельным сопротивлением в сочетании с другими эксплуатационными свойствами, например, эластичностью или гибкостью, требует нанесения очень тонких слоев покрытия, содержащего диэлектрические компоненты.

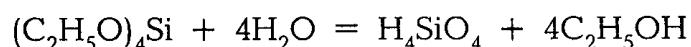
Растворная технология нанесения электроизолирующих покрытий позволяет использовать детали любой формы и конфигурации. Она используется для создания гибких проводов с неорганической изоляцией, для получения полупроводниковых элементов и для многих других целей.

Растворная технология не требует сложного оборудования и дорогостоящих установок, ею может воспользоваться любое производство.

Для получения тонкослойных покрытий применяют растворы солей, которые при нагревании распадаются на летучие составляющие и окислы, способные образовать пленку покрытия. Эти окислы осаждаются на поверхности покрываемого материала в виде тонкодисперсных порошков. Такие солевые растворы называют растворной керамикой. В данной работе рассматривается метод нанесения растворных покрытий, использующих в качестве пленкообразующего раствора коллоидные системы кремневой кислоты, фосфорного или борного ангидрида.

В производственной практике часто используются также покрытия на основе оксидов циркония, титана, олова и другие.

Получение коллоидного раствора кремневой кислоты основано на реакции гидролиза эфиров ортокремневой кислоты, в результате которой образуются соответствующий спирт и кремневая кислота:



Константа равновесия этой реакции равна:

$$K_{\text{равн}} = \frac{C_{\text{H}_4\text{SiO}_4} C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^4}{C_{(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_4\text{ Si}} C_{\text{H}_2\text{O}}^4}$$

Чтобы не допустить смещения равновесия вправо (для стабилизации пленкообразующего раствора) гидролиз ведут в присутствии спирта или ацетона, после чего добавляется несколько капель кислоты. Скорость коагуляции золя кремнекислоты зависит от концентрации спирта, взятого для разбавления. Обычно тетраэтоксисилан (ТЭОС) смешивают со спиртом в отношении 2:1. Если берется 96% спирта, время превращения золя в гель составляет 110-120 суток. Снижение концентрации спирта до 90% снижает это время до 97 суток. При гидролизе в присутствие 80% спирта золы устойчивы лишь 26 суток. Еще большее снижение концентрации спирта, до 70-75 объемных процентов, не дает возможности получения прозрачных растворов. Образующиеся эмульсии очень неустойчивы.

Растворы, содержащие фосфорный ангидрид, готовят на основе концентрированной ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Растворы устойчивы в течение длительного времени и не требуют дополнительных усилий по стабилизации. Для получения пленкообразующих растворов фосфорного ангидрида можно также использовать трибутилfosфат. Борный ангидрид тоже можно было бы вводить за счет борной кислоты H_3BO_3 . Однако растворимость борной кислоты при комнатной температуре мала, и нельзя получить растворы, содержащие более 15% борного ангидрида. Повышение концентрации B_2O_3 в растворе может быть достигнуто растворением борной кислоты в присутствие нитратов некоторых металлов. Использование трибутилбората не дает устойчивых растворов из-за высокой склонности последнего к гидролизу.

Введение оксидов циркония, олова и титана производится в основном за счет гидролиза их элементоорганических соединений [10].

6.2.2.2. Приготовление растворов, содержащих все компоненты покрытия

Более трудной задачей является получение раствора, в котором одновременно с золем кремнекислоты, борного или фосфорного ангидридов, содержатся соли, которые войдут в состав покрытия, так как катионы этих солей ускоряют коагуляцию коллоидных частиц пленкообразующего раствора. Поэтому такие растворы готовят отдельно. Как правило, наиболее пригодны для приготовления таких растворов нитраты. В таблице 6.2. приведены свойства таких солей.

Таблица 6.2.
Растворимость и температура разложения нитратных солей

Соль	Температура разложения, °C	Растворимость г соли в 100 г воды	Количество соли, необходимое для получения 1 г оксида
LiNO_3	252	74,5	4,61
NaNO_3	380	87,5	2,74
KNO_3	400	31,7	2,15
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	320	124,8	3,04
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	330	70,1	6,35
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	132	54,8	4,21
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	131	324,5	3,65
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	645	70,5	2,04
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	592	8,1	1,70
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	140	63,7	7,36
$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	100	44,0	3,48
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	200	52,2	1,48
$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	125	39,1	5,26
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47	83,0	3,48
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	55	133,8	3,88
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	136	238,5	3,89

Смесь золя с истинным раствором должна быть прозрачной, без гелеобразования. Для предотвращения гелеобразования рекомендуется раздельное хранение золя кремневой кислоты и смеси растворов нитратов. Растворы, получаемые из смеси золя кремневой кислоты и растворов нитратов, называются полукolloидными. Устойчивость таких растворов зависит не только от состава, концентрации и свежести, но и от порядка слияния раствора отдельных солей с водноспиртовым раствором ортокремневой кислоты. Обычно рекомендуется к пленкообразующему раствору приливать солевые растворы в таком порядке: сначала приливаются растворы LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Вторая очередь растворов $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$. Нитрат двухвалентного свинца приливается в третью очередь, а

растворы $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ приливаются в последнюю очередь.

Использование нитратных растворов в некоторых случаях затруднено, в связи с их способностью окислять подложку. Например, применение нитратных растворов для нанесения покрытий на медь, константан, мельхиор и другие металлические подложки не возможно из-за большого количества окалины, образующейся под покрытием. Поэтому, часто используются соли органических кислот, например, ацетаты и оксалаты, которые не создают агрессивную окислительную атмосферу. Приготовление ацетатных полукolloидных растворов производится также как и нитратных, но они менее устойчивы, и через 0,5-1 час необратимо превращаются в гель.

Рассмотрим устойчивость некоторых полукolloидных растворов. Силикатные растворы в системе $\text{SiO}_2\text{-R}_2\text{O-CaO}$, в которые входят нитраты и ацетаты щелочных металлов и борная кислота устойчивы до 7 суток в широком интервале концентраций. При замене оксида кальция на оксид свинца область существования устойчивых растворов снижается, но такие растворы остаются прозрачными до 10 суток. В алюмосиликатных растворах системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ и $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ прозрачные растворы устойчивы до 15 суток в обширном интервале концентраций. При замене оксидов магния и кобальта на оксид цинка устойчивость снижается до 3-9 суток.

Фосфатные полукolloидные растворы могут храниться в герметично закрытых сосудах неограниченное время. Эти растворы могут содержать (масс.-%): 25-70 P_2O_5 , 5-60 Al_2O_3 и 10-65 оксида щелочного металла. Введение оксида свинца в количестве 30-80 масс.% сокращает содержание оксида алюминия до 10-20 масс.%.

6.2.2.3. Нанесение покрытий на поверхность подложки

Нанесение полукolloидных растворов, несущих свойства предполагаемого покрытия осуществляется с помощью пульверизатора на предварительно нагретую поверхность подложки или методом погружения в раствор. Унос твердых частиц не превышает 0,5-1,0%. Наибольшие отклонения расчетного и реального состава покрытия наблюдаются для кремнезема и оксида натрия, унос которых может превышать 2%.

Электропроводность оксидных покрытий имеет важное значение. Обычно до 300-400 °C такие покрытия являются изоляторами. Пробивное напряжение является оценкой электрической прочности изоляции. Установлено, что в системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}$

СаО при толщине покрытия до 0,001 см пробивное напряжение не меньше 20 кВ/см.

6.2.2.4. Формирование покрытий, наносимых по растворной технологии

После нанесения раствора на поверхность, изделия необходимо просушить и провести обжиг в электрической печи до образования однородной пленки. Продолжительность обжига зависит от величины покрываемых изделий и толщины нанесенной пленки.

Возможность многократного нанесения покрытия позволяет избежать пороков в защитном слое и получить покрытие, отвечающее условиям эксплуатации.

Области применения покрытий, наносимых по растворной технологии, близки к тем, которые существуют для шликерно-обжиговых покрытий.

6.2.3. Напылённые покрытия

Напыление является одним из способов обработки поверхности материалов, методом нанесения покрытий. Основное назначение напыления – защита от коррозии различных конструкций и резервуаров, ремонт изношенных поверхностей деталей машин и инструмента. Разработка новых методов напыления, основанных на использовании плазменных струй, энергии детонации, вакуумного распыления позволяет получать покрытия из таких материалов, которые не могут быть использованы в шликерно-обжиговой или растворной технологии.

Напыление – процесс осаждения одного материала на поверхности другого. Этот процесс можно провести, распыляя в пламени один материал на другой (газопламенное напыление), используя плазму (плазменное напыление) или электрическую дугу (электродуговое напыление). Высокочастотное индукционное напыление и вакуумное осаждение также относятся к методам нанесения покрытий посредством напыления. Метод напыления покрытий имеет массу преимуществ перед другими методами нанесения покрытий, наиболее существенными из которых являются следующие:

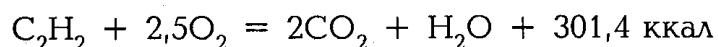
- напылением можно наносить различные покрытия на изделия из самых разнообразных материалов. Для напыления можно использовать различные металлы и сплавы, большое число соединений и их смесей. Можно напылять различные материалы в несколько слоев, получая многослойные покрытия со специальными свойствами;

— напыленное покрытие может быть нанесено как на все изделие, так и на отдельные его участки. Основа, на которую производится напыление, мало деформируется, тогда как при других методах нанесения покрытий требуется нагревать до высоких температур всю деталь или большую ее часть. Напыление незаменимо при ремонте и восстановлении изношенных деталей. Его можно использовать для изготовления деталей различной формы путем напыления на поверхность оправки, которую после окончания процесса удаляют.

Технологический процесс обеспечивает высокую производительность напыления, но требует дорогостоящего оборудования и хорошей подготовки производства. Способы подготовки поверхности материала к напылению различны, но чаще всего те же, что и описаны выше [7-8].

6.2.3.1. Газопламенное напыление

При газопламенном напылении источником тепловой энергии является пламя, образующееся в результате горения смеси кислорода и горючего газа. В большинстве случаев в качестве горючего газа используют ацетилен. Можно применять пропан, водород, метилацетилен, пропан или другие газы, горение которых происходит с большим выделением тепла. Например, при полном сгорании ацетилена по реакции:



происходит непрерывный нагрев напыляемых частиц в факеле пламени. При подаче струи сжатого воздуха в факел, эти частицы разлетаются и осаждаются на поверхности изделия. В таблице 6.3 приведены некоторые горючие смеси и температуры, при их горении.

Напыление в зависимости от состояния напыляемого материала может быть трех типов: порошковое, проволочное и прутковое.

На рис.6.2.11 показана принципиальная схема напыления порошкового материала. Напыляемый порошок поступает в горелку сверху из бункера через отверстие, разгоняется потоком транспортирующего газа (смесь кислород-горючий газ) и на выходе из сопла попадает в пламя, где происходит нагревание. Увлекаемые струей горячего газа частицы порошка попадают на напыляемую подложку. В некоторых разновидностях этого метода подача напыляемого материала в пламя и разгон образующихся расплавленных частиц может осуществляться при помощи струи сжатого воздуха.

Таблица 6.3

Температура, получаемая при сгорании некоторых горючих смесей

Горючая смесь	Температура горения, °C	Горючая смесь	Температура горения, °C
Кислород-ацетилен	3100	Воздух-ацетилен	2325
Кислород-бутан	3100	Воздух-водород	2055
Кислород-пропан	2760	Воздух-каменноугольный газ	1530
Кислород-водород	2700		

На рис.6.2.12 показана принципиальная схема проволочного напыления. Прутковое напыление производится аналогичным образом. В обоих случаях напыляемый материал в виде проволоки или прутка подается через центральное отверстие горелки и расплавляется в пламени. Струя сжатого воздуха распыляет расплавленный материал на мелкие частицы, которые осаждаются на обрабатываемой поверхности. Пруток или проволока подаются с постоянной скоростью роликами, приводимыми в движение, встроенной в горелку, воздушной турбиной. Турбина работает на сжатом воздухе. При использовании воздушной турбины трудно проводить точную регулировку скорости подачи проволоки, однако в этом случае горелка более компактна и имеет меньшие габариты. Поэтому воздушные турбины чаще всего используются в горелках для ручного напыления. В механизированных уст-

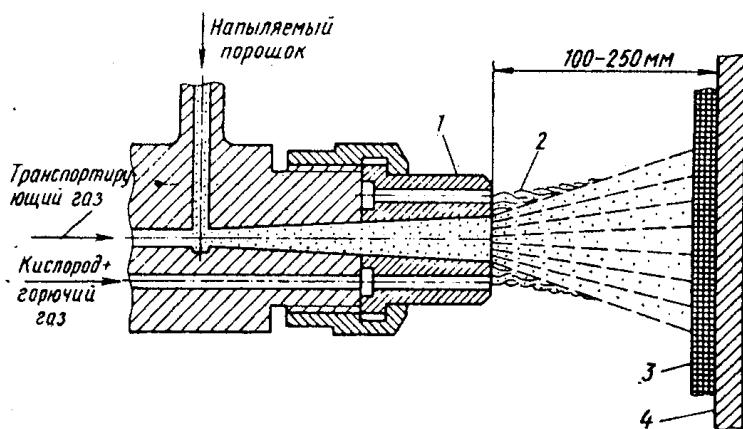


Рис. 6.2.11. Газопламенное напыление порошкового материала. 1 — сопло; 2 — факел; 3 — покрытие; 4 — подложка.

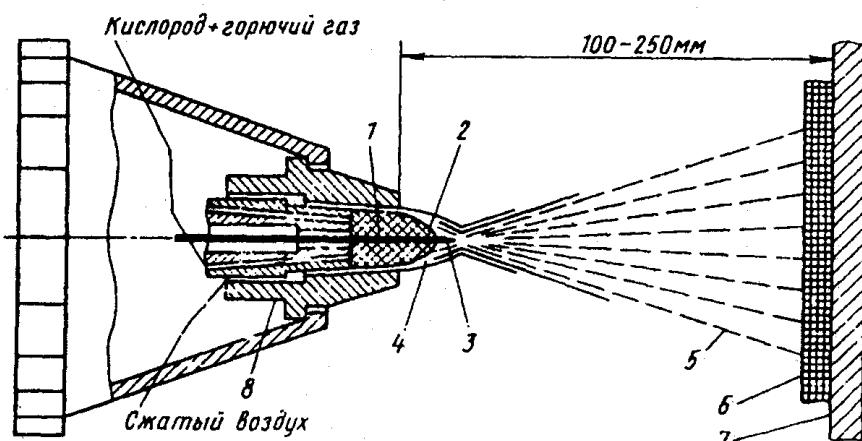


Рис. 6.2.12. Проволочное газопламенное напыление материала. 1 — проволока; 2 — пламя, образующееся при сгорании; 3 — оплавляющийся конец проволоки; 4 — воздушный поток; 5 — частицы металла; 6 — покрытие; 7 — подложка; 8 — насадка.

новках для напыления используются горелки с электрическими шаговыми двигателями для подачи напыляемого материала. Диаметр напыляемого прутка или проволоки обычно не превышает 3 мм, однако при напылении легкоплавких металлов (цинк, алюминий) диаметр может достигать 5-7 мм.

На рис.6.2.13 показана принципиальная схема промышленной установки газопламенного напыления.

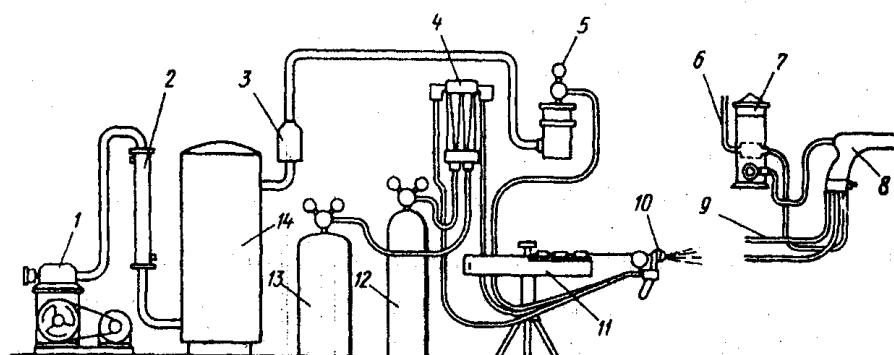


Рис. 6.2.13. Схема установки для газопламенного напыления проволочного и порошкового материалов. 1 — компрессор; 2 — теплообменник; 3 — осушитель; 4 — расходомер; 5 — редуктор для регулирования подачи сжатого воздуха; 6 — подвод к регулятору подачи сжатого воздуха; 7 — бункер для порошка; 8 — горелка, напыляющая порошок; 9 — шланг к расходомеру; 10 — горелка, распыляющая проволоку; 11 — бухта проволоки; 12 — кислородный баллон; 13 — ацетиленовый баллон; 14 — ресивер.

6.2.3.2. Детонационное напыление

Принцип детонационного напыления покрытий основан на взрыве горючей газообразной смеси. При взрыве образуется ударная волна и выделяется большое количество тепла. Принципиальная схема детонационного напыления показана на рис.6.2.14. Установка состоит из металлического ствола диаметром до 25 мм с водяным охлаждением. В камеру этого ствола подается газовая смесь такого же состава, как и при газопламенном напылении (таблица 6.3). Затем, через специальное отверстие в камере ствола, азотом при давлении 2-5 атм. выталкивается порошок напыляемого материала, например, карбида вольфрама. Порошок напыляемого материала должен иметь определенный размер зерна не более 40-60 мкм, чтобы он находится в струе азота во взвешенном состоянии. Горючую газовую смесь поджигают электрическим разрядом. В результате взрыва порошок разогревается, а ударная волна направляет частицы порошка на деталь.

При детонационном напылении частицы порошка получают большую кинетическую энергию, поэтому движутся с очень большой скоростью. Например, при использовании смеси кислорода и ацетилена в строго определенных количествах на расстоянии 75 мм от среза ствола скорость частиц может достигать 800 м/с. При попадании частиц порошка на обрабатываемую деталь, помещенную на таком расстоянии, будет выделяться большое количество тепла и температура напыляемого порошка может достигнуть 3000...4000 °С. После взрыва горючей смеси производится продувка ствола азотом. Детонационное напыление предназначено для нанесения твердых и сверхтвердых износостойких покрытий из карбидов, оксидов и их смесей. В напыляемый порошок иногда вводится небольшое количество металлического связующего. За один цикл обработки наносится покрытие толщиной 5-6 мкм. Сдерживает распространение данного метода высокий уровень шумов, достигающих 140 дБ.

6.2.3.3. Метод электродуговой металлизации

В отличие от газопламенного и детонационного напыления в методе электродуговой металлизации расплавление металла производится за счет электрической дуги. Электрическая дуга может возбуждаться переменным или постоянным током. Но при использовании переменного тока дуга горит неустойчиво и сопровождается большим шумом. При использовании постоянного тока характер работы электрической дуги спокойный, устойчивый. Напыляемый материал имеет мелкозернистую структуру.

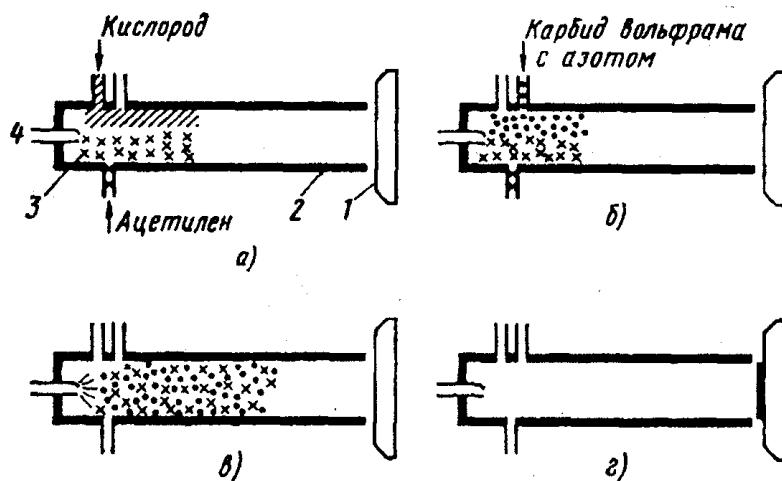


Рис. 6.2.14. Схема детонационного напыления. 1 — деталь, на которую наносится покрытие; 2 — водоохлаждаемый ствол; 3 — камера; 4 — электрический запал: а — заполнение камеры рабочей смесью, б — подача порошка; в — взрыв рабочей смеси и разгон частиц порошка; г — образование покрытия.

Принципиальная схема электродугового металлизатора приведена на рис.6.2.15.

На одной части металлизатора установлены направляющие, через которые непрерывно производится подача двух проволок напыляемого металла. Между концами этих проволок возбуждаетсяся электрическая дуга. В центральной части металлизатора имеется сопло, через которое подается сжатый воздух. Поток воздуха срывает с поверхности электродов частицы расплавленного

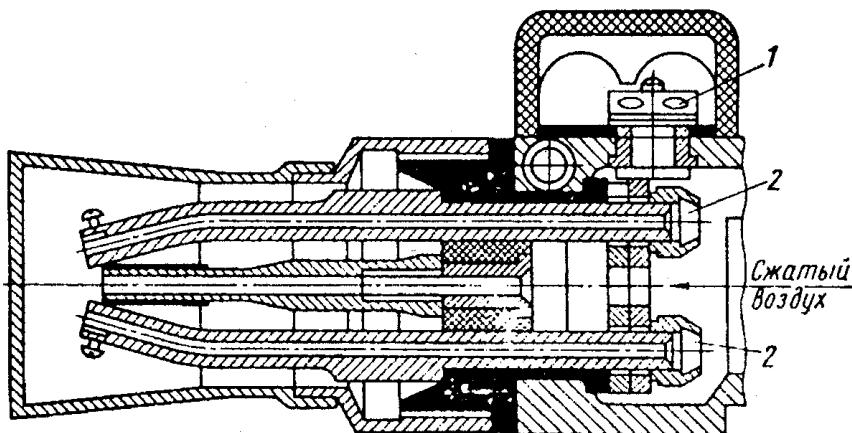


Рис. 6.2.15. Принципиальная схема электрометаллизатора для напыления покрытий из проволоки: 1 — токопровод; 2 — направляющие из напыляемой проволоки.

металла и уносит их к напыляемой поверхности. Диаметр используемой проволоки составляет 0,8-2,0 мм.

Основным преимуществом метода электродуговой металлизации является высокая производительность. Использование двух проволок разного металла позволяет напылить сплав. Недостатки метода состоят в перегреве поверхности изделия. Она сильно окисляется и может деформироваться.

6.2.3.4. Плазменное напыление

В последнее время методы плазменного напыления различных материалов нашли широкое применение в технике. В качестве примера можно привести применение плазменного метода для защиты дорогостоящих турбинных лопаток от газовой и сульфидной коррозии на газоперекачивающих станциях. Напыление тонкого слоя оксида циркония увеличивает срок службы турбогенераторов в 2 раза.

Принцип плазменного напыления состоит в получении высокотемпературной плазмы. При этом можно распылять любой материал, который плавится без разложения. Для получения плазмы применяют различные виды электрических разрядов в газах.

Если нагреть многоатомные молекулы газа до температур выше 1000 К, произойдет диссоциация молекул на атомы. Необходимая для этого энергия называется энергией диссоциации. Энергия диссоциации молекулы водорода составляет 4,477 эВ, азота – 9,76 эВ, кислорода – 5,08 эВ, углекислого газа – 16,56 эВ, окиси углерода – 11,11 эВ, окиси азота – 6,48 эВ и т.д. При дальнейшем повышении температуры происходит ионизация атомов. При атмосферном давлении и 10000 К многие газы ионизированы практически полностью. Энергия, которую нужно затратить на ионизацию атома называется энергией ионизации. В таблице 6.4 приведены значения энергий ионизации некоторых элементов. Газ, в котором значительная часть молекул и атомов ионизована называется плазмой. При этом концентрация отрицательно заряженных частиц и электронов равна концентрации положительно заряженных частиц.

Характерным свойством плазмы является ее высокая электропроводность.

В настоящее время для получения плазмы используют два типа горелок: плазменно-дуговые и плазменно-струйные. В плазменнодуговой горелке (рис.6.2.16), электрическая дуга горит между анодом, которым является обрабатываемое изделие, и катодом, изготовленным из вольфрама или вольфрамового сплава, содержащего до 2% тория.

Дугу стабилизирует закрученный поток рабочего газа, истекающий из сопла горелки. При плазменно-дуговой обработке необходимо иметь ввиду, что материал изделия должен быть токопроводящим.

Если же плазменным методом покрытие наносится на диэлектрическую поверхность, используются плазменно-струйные горелки, рис.6.2.17. В этом случае дуга образуется между вольфрамовым катодом и анодом, которым является медное, охлаждаемое водой, сопло. Дуга нагревает рабочий газ, который вытекает из сопла в виде струи.

Плазменные горелки позволяют получить плазменную струю, средняя температура которой на выходе из сопла составляет несколько тысяч градусов. Такая температура достаточна для расплавления любых веществ, находящихся в твердом состоянии. Расход рабочего газа составляет 20-40 л/мин. Заменяя вольфрамовые катоды на другие, металлические или неметаллические, можно получить любые покрытия. При напылении порошков, последние подаются на выходе из сопла через специальное отверстие. Для напыления обычно используется порошок с размером зерна 40-100 мкм. Принципиальная схема установки порошкового напыления показана на рис.6.2.18.

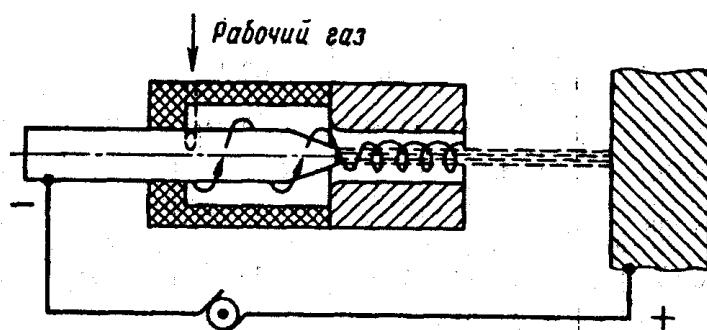


Рис. 6.2.16. Схема плазменно-дуговой горелки.

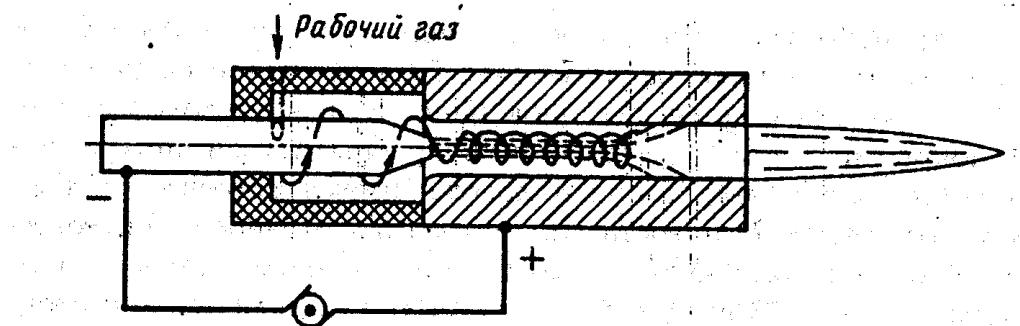


Рис. 6.2.17. Схема плазменно-струйной горелки.

Таблица 6.4.
Величины энергии ионизации некоторых элементов, эВ.

Эле- мент	Степень ионизации					
	1	2	3	4	5	6
Al	5,984	18,823	28,44	119,96	153,77	190,42
Ar	15,755	27,62	40,90	59,79	75,0	91,3
Ca	6,111	11,87	51,21	67,0	84,39	-
C	11,264	24,376	47,864	64,476	391,986	489,84
Ce	3,893	25,1	-	-	-	-
He	24,58	54,4	-	-	-	-
H	13,595	-	-	-	-	-
Fe	7,9	16,18	30,64	-	-	-
Kr	13,99	24,56	36,9	-	-	-
Mg	7,644	15,03	80,12	109,29	141,23	186,86
Nb	6,77	14,0	-	-	-	-
N	14,54	29,605	47,426	77,45	97,963	551,92
O	13,614	35,146	54,934	77,394	113,873	138,08
Pt	8,9	18,5	-	-	-	-
K	4,339	31,81	46,0	60,9	-	-
Si	8,149	16,34	33,46	45,13	166,73	205,11
Ag	7,574	21,48	-	-	-	-
Na	5,138	47,29	71,65	98,88	138,6	172,36
Ti	6,83	13,63	28,14	43,24	99,8	120,0
W	7,94	-	-	-	-	-
Xe	12,13	21,2	-	-	-	-

Газ, транспортирующий порошок, через рабочий питатель подается на плазменный распылитель. Туда же подается рабочий газ и посредством сопла порошок наносится на деталь. Нанесение покрытий с помощью плазменных распылителей широко используется в технике. Такие покрытия имеют хорошее сцепление с подложкой. К недостаткам метода плазменного напыления следует отнести высокую стоимость оборудования и низкую производительность. При нанесении покрытий выделяется достаточно жесткое ультрафиолетовое излучение и образуется сильный шумовой фон.

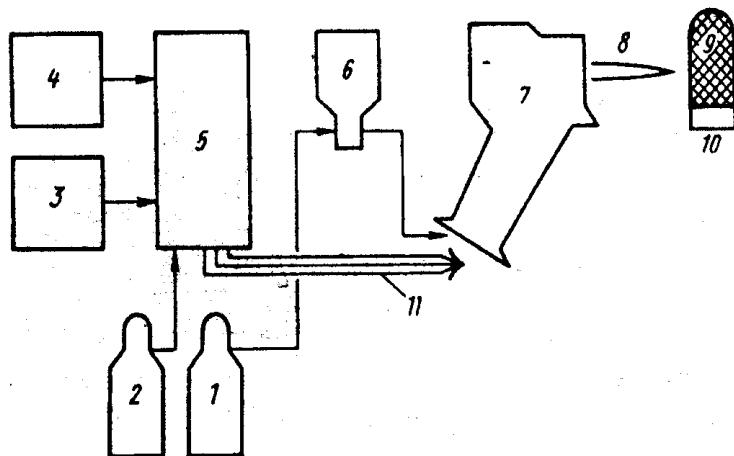


Рис. 6.2.18. Принципиальная схема промышленной установки для плазменного напыления: 1 — газ, транспортирующий порошок; 2 — рабочий газ; 3 — охлаждающая вода; 4 — источник электроэнергии; 5 — пульт управления; 6 — порошковый питатель; 7 — плазменный распылитель; 8 — плазменная струя; 9 — напыляемое покрытие; 10 — подложка; 11 — подвод напыляемого порошка, электроэнергии, рабочего газа и воды, охлаждающей распылитель.

6.2.3.5. Высокочастотное индукционное напыление

Принцип высокочастотного индукционного напыления основан на расплавлении проволоки в индукторе токами высокой частоты и последующем распылении металла, рис.6.2.19.

Помещенная в индуктор проволока нагревается вихревыми токами, возникающими под действием переменного магнитного поля, образующегося при прохождении тока высокой частоты по катушке. Расплавленный металл распыляется струей сжатого воздуха и наносится на поверхность изделия. При напылении металлов, активно взаимодействующих с кислородом, в качестве рабочего газа используются аргон или азот.

В последнее время получили распространение электронно-лучевые и лазерные методы нанесения покрытий, сущность которых состоит в расплавлении особо тугоплавких соединений электронным пучком или лазерным лучом.

6.2.3.6. Вакуумное напыление

Вакуумное напыление различных материалов основано на понижении температуры кипения материала при пониженном давлении. Метод вакуумного напыления широко используется при нанесении тонких ленок на поверхность изделия. Напыляемый металл нагревается в нагревателе (лодочки из жаропрочного ма-

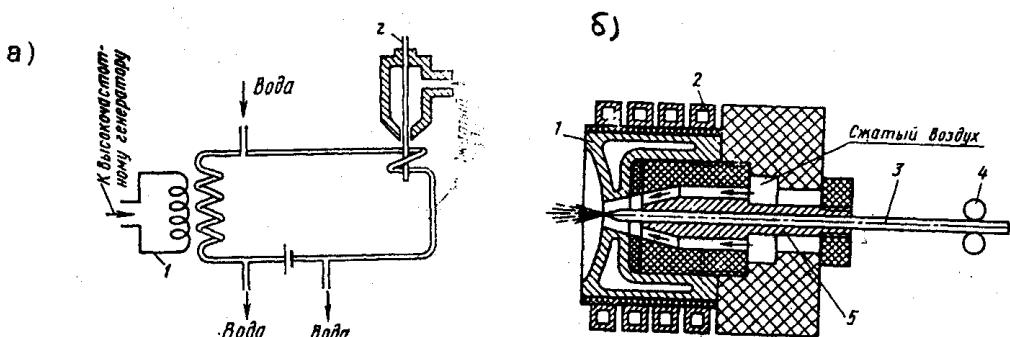


Рис. 6.2.19. Схема установки для высокочастотного индукционного нагрева. а — принцип высокочастотного индукционного нагрева; 1 — первичная обмотка; 2 — напыляемый материал. б — конструкция горелки индукционного напыления: 1 — вставка, концентрирующая электромагнитное поле; 2 — индуктор; 3 — напыляемая проволока; 4 — подающие ролики; 5 — направляющие ролики.

териала, керамическом тигле и других) до температуры, при которой давление пара металла достаточно высоко. Пар конденсируется на относительно холодном образце, находящемся в вакуумной камере.

Метод вакуумного напыления чаще всего используется при нанесении покрытий на оптические изделия — для просветления оптики и получения зеркальных и полупрозрачных сред. Высокая стоимость оборудования и низкая производительность метода до сих пор сдерживают его широкое применение.

В заключение этого раздела следует отметить, что напыленные покрытия, имея большие преимущества перед другими методами за счет большой производительности и универсальности применяемых для напыления материалов, дают в большинстве своем пористые покрытия, что снижает эффективность их применения.

6.2.4. Реакционно-связанные и реакционно-отверждаемые покрытия.

Уже само название этой технологии нанесения покрытий говорит о том, что в процессе нанесения покрытия протекают химические реакции, которые способствуют получению на поверхности изделия заданных свойств. Следует отметить, что при нанесении шликерно-обжиговых, растворных или напыленных покрытий тоже проходят определенные химические реакции, изменяется природа химических связей или образуются определенные химические соединения. Поэтому вынесение реакционно-

связанных или реакционно-отверждаемых покрытий в отдельную строку классификации носит условный характер.

В данной книге не будут рассматриваться покрытия, наносимые электрохимическими методами. Сюда относятся осаждение электролитического никеля и хрома из водных растворов, электролитическое осаждение алюминия и других металлов из расплавленных солей. В последнее время получили широкое распространение электрохимические методы осаждения металлов из органических растворителей или методы электрофореза. Все электрохимические методы достаточно хорошо описаны в пособиях по электрохимии или гальванике [8-10].

6.2.4.1. Диффузионные покрытия

Диффузионные покрытия образуются в результате насыщения различными элементами (металлами и неметаллами) поверхности покрываемых изделий, нагреваемых в контакте с диффундирующими материалом (диффузатом). В качестве источника диффузата может служить газовая, жидкая или твердая фаза. Метод диффузионного нанесения покрытий широко используется для улучшения физико-механических и физико-химических свойств различных материалов. При диффузионном нанесении покрытия в поверхностных слоях подложки образуются либо интерметаллические соединения, либо твердые растворы диффузата. По своим свойствам они будут отличаться от свойств основного материала и, таким образом, придавать изделию заданные характеристики. Рассмотрим этот метод более внимательно на нескольких примерах: диффузионном алитировании, хромировании, цинковании, силицировании и карбидизации.

При алитировании из газовой фазы обрабатываемую деталь помещают во вращающуюся печь вместе со смесью (лигатурой), которая состоит из порошкообразного алюминия, небольшого количества хлористого аммония и некоторых добавок. Температура в печи составляет 850-1000 °С. При этой температуре хлорид алюминия летуч, в его парах взвешиваются частицы алюминия, которые равномерно осаждаются на поверхности изделия. Благодаря диффузии алюминия вглубь образца образуется диффузионная зона. Если, например, обрабатывается стальное изделие, то в диффузионной зоне, наряду с твердыми растворами алюминия в железе, образуются алюминиды железа. Они то и придают поверхности стального изделия повышенную жаростойкость. Например, легированная сталь без покрытия при 1000 °С теряет за счет окисления 262 мг/см² за 24 часа. Эта же сталь, прошед-

шая алитирование, при той же температуре и за то же время теряет за счет окисления всего лишь 7,5 мг/см. Еще лучшие результаты дает алитирование для защиты от газовой коррозии ниобия, титана и tantalа.

Часто применяется и жидкостное алитирование. В этом случае металлическое изделие погружают в ванну с расплавленным алюминием, температура которой превышает 680 °С. Как результат реакционной диффузии на поверхности изделия образуется интерметаллидный слой, защищающий изделие от газовой коррозии.

Развитие применения диффузионных покрытий привело к появлению технологий, основанных на образовании интерметаллидов цинка и берилля. Так же как и при алитировании, металлическое изделие погружается в расплавленный металл (цинк или бериллий) и выдерживается до образования диффузионного слоя. Бериллиды характеризуются, например, повышенной стойкостью против окисления, малой плотностью и высокой механической прочностью.

Сдерживает применение этих технологий экологическая необеспеченность производства.

При диффузионном хромировании обрабатываемую деталь помещают в герметическую печь вместе со смесью, состоящей из порошков феррохрома, иодистого аммония, каолина и некоторых присадок. Для сталей, содержание углерода в которых не превышает 0,3% нанесение покрытий осуществляется при 950-1100 °С. В этом случае на поверхности изделия образуется твердый раствор хрома в железе, который придает изделию свойства высоколегированных хромоникелевых сталей с высокой коррозионной стойкостью.

Для сталей с высоким содержанием углерода температура ниже: 800-950 °С. Образующиеся в поверхностном слое карбиды хрома придают изделию повышенную твердость.

Образование карбидов некоторых металлов, обладающих повышенными физико-механическими свойствами, используется при диффузионном насыщении посредством карбидизации. Образование этих соединений проводится путем нагревания металлов и сплавов при 900-1100 °С в восстановительной атмосфере, содержащей углерод, окись углерода, метан при газофазном насыщении, или из древесного угля, карбонатов натрия, кальция и бария при твердофазном насыщении.

Наиболее интересным свойством боридов является их устойчивость в интервале температур 2000-3200 °С. Как правило, всем боридам свойственна малая летучесть, низкое электросопротивление, высокая твердость и хорошая теплопроводность. Силици-

ды при окислении, так же как и бориды образуют стекловидные пленки на поверхности изделия, что повышает их коррозионную стойкость. Поэтому диффузионное борирование или силицирование проводится по той же методике, что и карбидизация с соответствующим подбором реагирующей смеси.

Нитриды металлов обладают повышенными механическими свойствами. Это их качество используется при нанесении диффузионных покрытий методом азотирования. Металлы и сплавы, содержащие железо, алюминий, хром, молибден нагревают в среде аммиака в течение 50-100 часов при 250-500 °С. В поверхностных слоях изделия образуются нитриды, обладающие высокой твердостью. Азотирование проводят для повышения износостойкости изделий, сопротивления усталости и в некоторых других случаях.

Сочетание свойств карбидов и нитридов металлов достигается при цианировании. При этом в газ, используемый для карбидизации, добавляют несколько процентов аммиака и обрабатывают изделие при 750-900 °С. На поверхности изделия получается плотное карбонитридное покрытие, обладающее высокой износостойкостью.

Диффузионные покрытия нашли широкое применение в технике защиты металлов от окисления и коррозии. Сдерживает распространение этого метода длительность изотермических выдержек. Нанесение диффузионных покрытий на керамические или другие неметаллические материалы не получило широкого распространения, в первую очередь из-за отсутствия исследований по химическим взаимодействиям в таких материалах.

6.2.4.2. Пиролитические покрытия

Пиролитический метод нанесения покрытий заключается в прохождении газообразных или жидких соединений насыщающего элемента над поверхностью изделия, помещенного в специальную камеру или ванну. Изделие нагревается до температуры, при которой данное соединение химически восстанавливается или термически разлагается с образованием плотно прилегающего поверхностного слоя. Восстановление осуществляется водородом, цинком, алюминием и т.д. Образование покрытий происходит как за счет образования химических соединений на поверхности, так и за счет диффузии. Этим способом можно нанести любой элемент или соединение, если они образуют химическое соединение с относительно низкой температурой кипения без разложения, но достаточно нестабильное, т.е. разлагающееся химически или термически при температуре осаждения. К таким соединениям

относятся галогениды, соли органических кислот и другие. Пиролитический метод нанесения покрытий сродни диффузионному и отличается от него выбором реагентов в газовой или жидкой среде.

Рассмотрим эти методы на примере нанесения титана через его галоидное соединение: $TiCl_4 = Ti + 2Cl_2$. В качестве одной из разновидностей выберем метод кипящего слоя. Высокая скорость и равномерность прогрева (и нанесения покрытия) в кипящем слое привели к использованию этого метода для нанесения покрытий на крупногабаритные объекты сложной формы. Другими методами получить однородные покрытия на таких изделиях очень трудно.

Кипящий слой состоит из множества тонкоизмельченных твердых частиц. Он создается в металлических колоннах диаметром до 15 м. На рис. 6.2.20 показана принципиальная схема установки для нанесения покрытий пиролитическим методом в кипящем слое. Газообразный галоген, в нашем случае хлор смешивается с несущим газом (азот, воздух) и подается в колонну снизу вверх. Скорость газа, необходимая для образования кипящего слоя, должна быть достаточно велика, чтобы преодолеть за счет аэродинамического сопротивления, тенденцию частиц к падению. Барбатирующий газ заставляет частицы кипящего слоя, а это инертное вещество и титан, находиться в непрерывном движении — "ки-

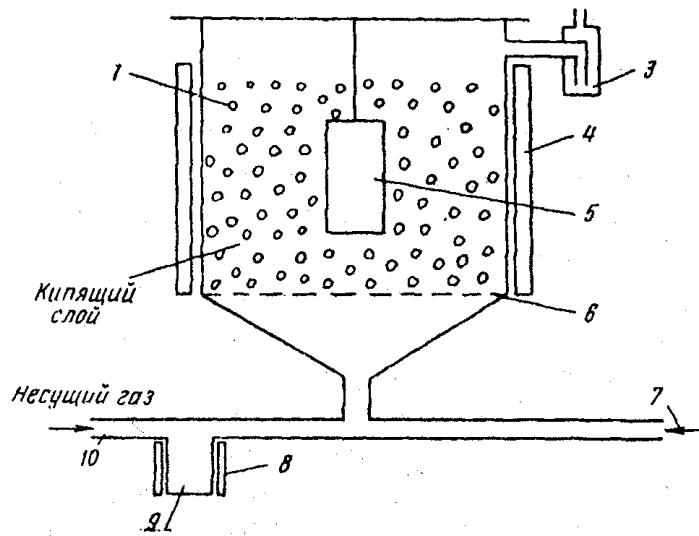
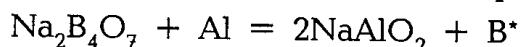


Рис. 6.2.20. Принципиальная схема камеры с кипящим слоем: 1 — частицы инертного материала и наносимого металла; 2 — выход газов; 3 — ловушка; 4 — нагреватель; 5 — покрываемое изделие; 6 — решетка для равномерного распределения газового потока; 7 — подача газа для образования кипящего слоя; 8 — нагреватель; 9 — подача галоидного соединения; 10 — подача несущего газа; 11 — кипящий слой.

петь". Отсюда и название метода. Хлор в кипящем слое реагирует с титаном, образуя парообразный хлорид титана. Около поверхности покрываемого изделия происходит термическая деструкция хлорида титана и металлический титан осаждается на поверхность изделия.

Возможно проведение химических реакций в жидкой фазе. Расплавы буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, обладают способностью не окислять металлы при нагревании. Если в расплав буры ввести неорганический восстановитель, например, алюминий, карбид бора или другие, то при высоких температурах они могут разлагать буру с образованием элементарного бора:



Активные атомы бора реагируют с металлом с образованием боридов. Получаемые таким образом покрытия называются реакционно-связанными, так как они генетически, за счет химической реакции, связаны с подложкой. Таким методом можно получить беспористые покрытия на титан и нержавеющую сталь. Для титанового изделия процесс выглядит следующим образом. Изделие засыпается предварительно обезвоженным порошком лигатуры, в состав которой входят бура и небольшие количества алюминия и метафосфата натрия. При 900 °C за 20-30 мин на поверхности детали образуется беспористый слой, состоящий из TiB и TiB_2 . Это покрытие придает изделию повышенную жаростойкость и твердость.

Реакционно-отверждаемые покрытия - это композиции, формирование которых происходит за счет пиролитических реакций. Если усложнить условия алитирования и обрабатывать металл не в чистом расплаве алюминия, а в двойных расплавах Al-Si или Mg-Al, то осевшие на поверхности изделия можно окислить и получить оксидное покрытие: саллиманитовое $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, шпинельное $\text{MgO}\text{-Al}_2\text{O}_3$ или твердый раствор $\text{MgO}\text{-nAl}_2\text{O}_3$.

Однако, в последнее время термин реакционно-отверждаемые покрытия чаще всего относят к покрытиям на основе элементоорганических соединений, для завершения формирования покрытий из которых необходимо введение какого-либо реагента.

Органсиликатные покрытия получили широкое распространение в технике как покрытия, обладающие целым рядом уникальных свойств, присущих, например, анткоррозионным покрытиям, но наносимым по простым лакокрасочным технологиям. Органсиликатные материалы представляют собой композиции, состоящие из силиката, кремнеорганического лака и окислов и тщательно перемешанные. Методом пульверизации они

наносятся на металлическую подложку. Для завершения формирования (полимеризации) кремнеорганического полимера изделия с покрытием подвергаются термической обработке, что способствует завершению химических реакций. Если нагревать выше 180-200 °С, то кремнеорганическое вещество выгорает и получается оксидное керамоподобное покрытие.

6.2.5. Классификация покрытий по функциональным признакам

6.2.5.1. Антикоррозионные покрытия

Основное назначение антикоррозионных покрытий состоит в защите конструкции (подложки) от воздействия агрессивных сред. В качестве агрессивных сред могут выступать газы, жидкости и твердые тела. Если речь идет о защите конструкции от коррозии при повышенных температурах, что наиболее важно для интенсификации производственных процессов, в таком случае применяются высокотемпературные антикоррозионные покрытия.

Рассмотрим более конкретно роль антикоррозионных покрытий в защите изделия, работающего при температурах 1000 °С в атмосфере воздуха (кислорода). Следует иметь в виду, что при высоких температурах в этом случае происходит не только окисление металла, но и резкое снижение его прочностных характеристик, обусловленных повышенными нагрузками, химическими реакциями, эрозией и термическими ударами. История развития техники показывает путь от простых сортов стали к высокопрочным и легированным, к алюминиевым, титановым и кобальтовым сплавам, к тугоплавким металлам – tantalу, ниобию, вольфраму и ванадию. Но применение самых устойчивых сталей и сплавов, тугоплавких металлов не может полностью защитить изделия. Эти материалы, из-за присутствия небольших количеств растворенных в них газов (кислорода, азота, углекислоты и других), становятся очень хрупкими, а, следовательно, ненадежными в работе. Основной критерий оценки материала, работающего при высоких температурах, его термостойкость и жаростойкость (жароустойчивость). Эти два термина подразумевают стойкость к окислению, разрушению и т.д., выявляемые в процессе эксплуатации при высоких температурах. Количественной характеристикой термостойкости или жаростойкости является изменение массы изделия за счет окалинообразования или других поверхностных реакций, приходящееся на единицу поверхности (мг/см, рис.6.1.1.).

В таблице 6.5 перечислены некоторые металлы, которые в настоящее время используются при нагреве выше 800 °С. Таблица дает возможность представить поведение металлов при окислении, в ней также указаны области применения этих металлов.

Приведенная таблица показывает, что практически все металлы для работы при высоких температурах нуждаются в защитных покрытиях. Нанесение, например, плазменных покрытий на лопатки газовых турбин, изготовленных из нержавеющей стали повышает их жароустойчивость в 2-3 раза. Здесь важным технологическим качеством является долговечность покрытия. Долговечность покрытия оценивается как время до начала разрушения покрытия, зависящего от его растрескивания или откальвания, диффузионных или химических процессов при температуре эксплуатации.

Очень часто изделие с покрытием используется при высоких температурах неоднократно, при этом образцы нагреваются до рабочей температуры и охлаждаются до комнатной или другой температуры, т.е. циклически подвергаются воздействию высоких температур. В этом случае наряду с долговечностью покрытия важно оценить его термоцикличность, которая определяется количеством циклов "нагревание – выдержка – охлаждение", выдерживаемых изделием с покрытием. К способности изделия с покрытием выдерживать быстрый нагрев или охлаждение относится тепловой удар. Если происходит разрушение покрытия, то оно не выдерживает теплового удара. Известно, например, что шликерно-обжиговые оксидные покрытия хуже выдерживают тепловой удар, чем напыленные.

6.2.5.2. Электроизоляционные и электропроводящие покрытия

Электроизоляционные покрытия наносятся тогда, когда необходимо создать электроизолирующую среду на поверхности токопроводящего материала. Наоборот, электропроводящие покрытия создают токопроводящие слои на поверхности диэлектрика. Хорошими электронными проводниками являются все металлы, ионной проводимостью обладают ионные кристаллы и некоторые другие соединения с удельным сопротивлением в несколько Ом·см при комнатной температуре. Хорошими изоляторами являются оксиды, стекла, керамика, органические полимерные материалы и другие. Их удельное сопротивление характеризуется при комнатной температуре в $10^8\text{--}10^{10}$ и более Ом·см. С повышением температуры сопротивление электронных проводников, как правило, падает, а ионных – растет.

Таблица 6.5.
Металлы, используемые при высоких температурах.

Металл	Температура плавления, °C	Жаростойкость	Температурный интервал и области применения
Вольфрам	3430	до 400°C.	1650-2210. Сопла ракет, нити ламп.
Тантал	2996	до 260°C.	1650-2250. Высокотемпературные конструкции.
Молибден	2610	Быстро окисляется	1100-1650. Прямоточные двигатели.
Ниобий	2468	выше 482°C	1100-1370. Ядерные реакторы.
Хром	1895	до 650°C.	1100-1200. Легирующий элемент.
Цирконий	1852	до 930°C.	900-1000. Ядерные реакторы.
Платина	1769	до 200°C.	Изготовление термопар, нагревательных элементов, высокотемпературных контактов.
Железо	1535	до температуры плавления	Приготовление сплавов на основе железа для химического и турбинного оборудования.
Кобальт	1501	До 870°C.	Производство сплавов для газотурбинных агрегатов.
Никель	1455	до 1100°C.	Производство для химического оборудования и нагревательных элементов.

При выборе состава и способа нанесения электроизолирующих покрытий следует учитывать температурную зависимость сопротивления материала. В зависимости от удельного сопротивления покрытия его толщина выбирается таким образом, чтобы сопротивление изоляции при температуре эксплуатации было достаточно большим. Сравнительная оценка электрической прочности изоляции может быть проведена по величине пробивного напряжения, т.е. того напряжения, при подаче которого на изделие, изоляционные свойства покрытия нарушаются. Имеется определенная эмпирическая зависимость между пробивным напряжением и толщиной покрытия:

$$U = ah^n \quad (6.2.57)$$

где: U – пробивное напряжение; h – толщина покрытия; a и p – некоторые эмпирические коэффициенты, зависящие от материала покрытия.

Нанесение токопроводящих покрытий чаще всего производится напылением металла на поверхность изделия. При эксплуатации таких покрытий может произойти окисление металлической пленки, что также должно учитываться при выборе оптимального состава токопроводящего покрытия.

6.2.5.2. Покрытия, повышающие механические свойства изделия

Когда речь идет о покрытиях, изменяющих механические свойства изделия, обычно анализируются механические свойства сформированного покрытия: эрозионная и износостойкость, фрикционные и прочностные свойства и т.д.

Газовая среда, которая присутствует в оборудовании химической промышленности, в высокотемпературных металлургических печах, выдвигает свои требования при разработке покрытия. Реакции газов с покрытиями могут нарушать их защитные свойства и приводить к разрушению основы изделия. Наряду с антикоррозионными свойствами покрытий и пористостью покрытий, необходимо учитывать возможность эрозии – разрушения изделия в газовых потоках. Для защиты от эрозии используются эрозионностойкие покрытия, как правило, представляющие собой твердые химические соединения типа интерметаллидов.

Частицы вещества, несущиеся газом или жидкостью и ударяющиеся при высокой температуре о поверхность, представляют собой одну из наиболее разрушительных сред, с которой приходится сталкиваться в высокоинтенсивных технологических процессах. Наряду с эрозией и кавитацией происходит износ (истирание) поверхности детали. Для его предотвращения наносят износостойкие покрытия. Нанесенное покрытие состоит из большого числа слоев частиц, твердость которых может превышать твердость подложки. Равномерное распределение твердых частиц в материале покрытия обеспечивает высокую износостойкость. Например, если принять за 100% потерю массы низкоуглеродистой стали при ее обработке наждачной бумагой в течение 1 мин. при скорости скольжения 8 м/с и усилии 17 кгс/см², то нанесение керамического покрытия толщиной 100 мкм из оксида алюминия с добавками карбида вольфрама плазменным методом уменьшает потерю массы в 1000 раз при том же воздействии. В данном случае абразивостойкость изделия с покрытием определяет износостойкость всей конструкции.

Рассмотрим еще один пример. Выхлопные клапаны авиационных двигателей работают при температурах до 870 °С и их долговечность крайне важна. В выхлопных газах наряду с твердыми несгоревшими частицами имеется определенное количество серы, хлора и брома. При разработке покрытий для таких двигателей необходимо обеспечить коррозионную и эрозионную защиту, что достигается, например, металлизацией поверхности двигателей сплавом, содержащим 67% кобальта, 28% хрома, 4% вольфрама и 1% углерода. Наряду с увеличением срока службы изделий до 1200 часов, удается добиться повышения сопротивления ползучести и эрозии, горячей твердости, что приводит к возрастанию общего сопротивления коррозии всего изделия. В данном случае, путем нанесения покрытий удается повысить износостойкость и антикоррозионное действие, т.е. покрытие несет на себе двойную функцию.

Изменять характеристики трения материала изделия, призваны фрикционные и антифрикционные покрытия. Рассмотрим еще один пример. Возьмем баббитовый подшипник, в котором в качестве вала используется либо закаленная нержавеющая сталь либо сталь с нанесенной на ней пленкой антифрикционного покрытия (70% меди и 30% свинца, толщина покрытия 150 мкм). При испытании закаленного стального вала со скоростью в сращения 80 м/мин. и усилием 21 кгс/см² через 2,5-3 часа после прекращения подачи смазки происходит разрушение масляной пленки, что приводит к резкому увеличению коэффициента трения и появлению заеданий в подшипнике. При испытании стального вала с покрытием при тех же условиях коэффициент трения возрастал постепенно, и заедания отмечались лишь через 22,5 часа.

С помощью покрытий можно бороться с усталостной деформацией и ползучестью металлов, изменять твердость и микротвердость. Эти и другие механические свойства материалов можно видоизменять с помощью покрытий, наносимых самыми разными способами.

6.2.5.4. Теплозащитные покрытия

Основное назначение этой категории покрытий заключается в управлении переносом тепла за счет изменения теплопроводности (температуропроводности). Всем известны ракетные системы многоразового использования "Буран" или "Шаттл". При их проектировании возникли проблемы тепловой защиты конструкций при входе в плотные слои атмосферы. Требовалось создать такие покрытия, которые обладали бы низким коэффициентом тепло-

передачи, но сохраняли бы механические характеристики корабля. Причем термоциклирование и тепловой удар тоже являются неотъемлемыми требованиями к покрытиям. Существуют несколько принципов тепловой защиты: аккумулирование тепла в материале покрытия, охлаждение испарением или абляцией, отклонение потока ионизированного газа в магнитном поле или за счет термоэлектричества, отвод тепла на охладители и другие.

Достигается тепловая защита конструкций космических летательных аппаратов путем использования многослойных покрытий, в которых каждый слой материала несет определенную функцию. В американском варианте защита моделировалась путем нанесения 9 слоев молибдена и 8 слоев оксида алюминия. При модельных испытаниях образцы трижды подвергали воздействию резкой вибрации и температуры 1650 °С с общим временем 18 мин. Покрытие потеряло по три слоя за каждую выдержку, но полностью защитило макет [4].

Важным моментом при нанесении и эксплуатации теплозащитных и некоторых других видов покрытий является использование барьерных слоев, т.е. таких композиций или соединений, которые замедляют химические и диффузионные процессы между подложкой и покрытием, о чем речь шла выше. Таким образом, теплозащитные покрытия, как правило, представляют собой многослойные композиции и подход к их формированию (выбору температурно-временных режимов и композиций) представляет собой сложную инженерную задачу, требующую решения многих материаловедческих и теплофизических проблем.

6.2.5.5. Оптические и эмиссионные покрытия

Уже само название этой категории покрытий говорит об их назначении: создание светопроводящих или светозащитных слоев на поверхности материала и управление излучательной способностью материала. Добиться зеркальной поверхности можно, например, механической полировкой изделия, но это достаточно трудоемкая операция. Значительно проще осадить на поверхность изделия тонкую пленку металла (алюминия, вольфрама, титана) и получить светоотражающую поверхность.

Для оптоэлектронники часто требуется нанесение оптически прозрачных сред на непрозрачные материалы. В этом случае используются покрытия из моноокиси кремния или продукты окисления стеклообразующих элементов.

Все материалы, эксплуатируемые при высоких температурах в сочетании с воздействием как корпускулярного, так и электромагнитного излучения, обнаруживают термоэлектронную или

автоэлектронную эмиссию, что приводит к изменению их свойств или потере тех или иных функций. В ядерной энергетике материалы подвергаются действию излучения в течение длительного времени и для обеспечения надежной работы реактора необходимо использовать покрытия, стойкие к радиационным повреждениям. Для материалов ядерной энергетики известно, что реакторное излучение может уменьшать плотность и, следовательно, размеры изделия, увеличивать твердость и повышать предел текучести, уменьшать электросопротивление и снижать пластичность. Поэтому наносимые покрытия должны рассеивать ионизационные эффекты или удерживать электроны, освободившиеся при ионизации. Примером эмиссионных покрытий могут служить некоторые керамические материалы, наносимые на поверхность металлов.

6.3. Материалы, используемые для нанесения покрытий

В данном разделе преследуется цель дать краткое описание свойств ряда соединений, которые в чистом или смешанном виде можно использовать как покрытия. Существует достаточно много общих сведений об одиночных соединениях, но с точки зрения покрытий они могут быть не столь важны, как знание характерных реакций между соединениями, фазовых соотношений и стабильности. Например, покрытия стойкие к высокотемпературному окислению должны противостоять диффузии кислорода и металла, характеризоваться низкой упругостью паров при рабочей температуре и иметь более высокую температуру плавления; слабо взаимодействовать с подложкой и окружающей средой при высоких температурах и т.д. Ответить на эти вопросы, рассматривая свойства отдельных материалов очень трудно. Поэтому здесь сделана попытка собрать краткую информацию о специфических комбинациях материалов, нашедших широкое применение при формировании покрытий. Условно они разделены на три группы: оксиды, твердые соединения и интерметаллиды. Некоторые свойства металлов приведены выше, поэтому о них речь пойдет только в комбинациях с другими соединениями.

6.3.1. Оксиды

Тугоплавкие оксиды принадлежат к наиболее интересной группе материалов для покрытий, в том числе высокотемпературных.

Их характеризует стабильность в окислительной атмосфере, высокая температура плавления, большая прочность на сжатие. Системы оксидов являются основой нанесения керамических и стекловидных покрытий. Перечислим некоторые из них.

Оксид алюминия Al_2O_3 – широко известное тугоплавкое соединение с температурой плавления около 2050 °С. Оксид алюминия устойчив даже в сильно восстановительной атмосфере до 1700 °С, а в окислительной – до 1800 °С. α - и γ -модификации оксида алюминия различаются кристаллическими решетками.

Оксид бериллия BeO является стабильным малолетучим соединением с температурой плавления 2750 °С. Благодаря высокому электросопротивлению, малым диэлектрическим потерям и низкой плотности оксид бериллия используется для нанесения изолирующих покрытий. Оксид бериллия химически очень устойчив, но его применение сдерживается высокой токсичностью.

Оксид церия CeO_2 стабилен и плавится при температурах выше 2500 °С. Легко наносится пламенным напылением, образуя плотное покрытие. Оксид церия неустойчив в восстановительной атмосфере; образующийся при этом оксид трехвалентного церия имеет более низкую температуру плавления (1678 °С), что снижает жаростойкость покрытия.

Оксид хрома Cr_2O_3 часто используется при нанесении шликерно-обжиговых покрытий как оксид сцепления, но при температурах выше 1600 °С достаточно летуч. Чистый оксид хрома используют как самостоятельное покрытие очень редко, но в сочетании с оксидом магния он нашел применение для хромомагнезитовых огнеупоров в металлургии.

Оксид гафния HfO_2 с температурой плавления 2810 °С чаще всего используется в твердых растворах с диоксидом циркония.

Оксид никеля NiO – легковосстановимый окисел с температурой плавления 1949 °С. В окислительной атмосфере при 400–600 °С может окисляться до Ni_2O_3 , но выше 600 °С снова восстанавливается до NiO .

Оксись магния с температурой плавления 2800 °С не претерпевает полиморфных превращений при нагревании. MgO свойственны высокая теплопроводность и хорошая химическая устойчивость к расплавленным металлам. Алюмомагниевая шпинель (MgAl_2O_4) представляет собой химически инертное соединение и широко используется, как и другие шпинели, при нанесении покрытий.

Оксид кремния SiO_2 имеет температуру плавления 1710 °С и существует в кристаллическом и стеклообразном состояниях.

Благодаря высокой инертности, кремнезем широко используется в качестве материала покрытия. Еще более широкое распространение кремнезем получил как стеклообразующий оксид, который наряду с борным и фосфорным ангидридами дает легкоплавкие стеклообразные покрытия и эмали.

Оксид титана TiO_2 представляет собой химически стабильное кристаллическое соединение с температурой плавления 1840°C. Он используется как высокотемпературный диэлектрик. Широкое применение оксид титана находит в эмалировочном производстве покрытий белого цвета и в стеклокристаллических (ситалловых) покрытиях.

Диоксид циркония ZrO_2 – химически устойчивое тугоплавкое соединение, температура плавления которого 2688 °C. Диоксид циркония среди всех известных окислов характеризуется самой низкой теплопроводностью и широко используется при нанесении плазменных покрытий на теплонапряженные изделия. Ограничивает применение диоксида циркония неустойчивость его кристаллических модификаций. Диоксид циркония до 1182 °C имеет моноклинную модификацию с плотностью 5,56 г/см³. При нагреве выше этой температуры моноклинная модификация превращается в тетрагональную с плотностью 6,1 г/см³.

Такое значительное изменение плотности подразумевает сильное изменение объема (около 10%), что приводит к разрушению покрытий из диоксида циркония при их охлаждении. Предотвратить такое разрушение можно стабилизацией диокида циркония оксидами кальция, церия, иттрия или марганца, которые с диоксидом циркония образуют твердые растворы с кубической решеткой. Стабилизированный диоксид циркония обладает большим линейным коэффициентом термического расширения и стойкостью к тепловому удару. Малое тепловое расширение и стойкость к расплавленным металлам (Al, Pt, Ni и его сплавы) силиката циркония $ZrSiO_4$ позволяют использовать это соединение в качестве антикоррозионного покрытия.

Исследователи, занимающиеся покрытиями, регулирующими отражательную способность материалов, должны учитывать наличие окрашенных оксидов NiO , CoO , FeO , Cr_2O_3 , CeO_2 , Fe_2O_3 .

Успех в разработке оксидных покрытий с хорошей сцепляемостью и заданными физико-механическими и физико-химическими свойствами, может быть достигнут только при более детальном рассмотрении скорости диффузии в оксидах, реакционной их способности и термодинамики оксидных систем.

6.3.2. Карбиды, нитриды, бориды и силициды

Эти соединения для простоты изложения объединены в одну группу так называемых твердых соединений. Карбиды и нитриды имеют сходные структуры, поскольку атомы углерода и азота находятся в позициях внедрения в решетки металла. Бориды и силициды имеют более сложные и разнообразные кристаллические структуры.

Карбиды, нитриды, бориды и силициды обладают низким электросопротивлением и положительным температурным коэффициентом электросопротивления. Большинство таких соединений отличается высокой теплопроводностью и большой твердостью. Они обладают хорошей термодинамической стабильностью, но недостаточной стойкостью к окислению.

Карбид гафния HfC и смешанные карбиды 4TaC·ZrC, 4TaC·HfC являются самыми тугоплавкими соединениями. Их температуры плавления составляют, соответственно, 3873, 3918 и 3928 °С. Карбид бора B₄C имеет высокую твердость. Карбида титана TiC и циркония ZrC обладают малой плотностью и высоким сопротивлением тепловому удару. Карбид кремния SiC находит самое широкое применение благодаря высокой твердости, тугоплавкости, жаростойкости и полупроводниковым свойствам.

Нитриды, в отличие от карбидов, обладают более высокой реакционной способностью и заметной растворимостью в жидких металлах. Наиболее устойчивы нитриды гафния и циркония. Нитрид бора BN обладает превосходными диэлектрическими свойствами и высокой теплопроводностью. Нитрид алюминия AlN устойчив для расплавленного алюминия вплоть до двух тысяч градусов. Нитрид кремния Si₃N₄ стоек к окислению, хорошо выдерживает тепловой удар и обладает хорошими диэлектрическими свойствами.

Наиболее интересным свойством боридов является их термическая устойчивость в интервале температур 2000-3200 °С. Как правило, всем боридам свойственны малая летучесть, низкое электросопротивление, высокая твердость и хорошая теплопроводность. Выше 1500 °С скорость окисления боридов значительна, поэтому их тугоплавкость можно использовать в вакууме или в инертной атмосфере. Бориды циркония ZrB₂ и титана TiB₂ обладают высокой коррозионной стойкостью и твердостью и используются для высокотемпературных износостойких покрытий.

Силициды большинства металлов синтезируются достаточно просто, а при их окислении образуется защитная стекловидная пленка на основе кремнезема, что делает применение силицидов

в качестве покрытий весьма перспективным. Диффузионные покрытия на основе кремния приводят к образованию в поверхностных слоях металла силицидов, температура плавления которых в подавляющем большинстве выше 1500 °С. В многочисленных покрытиях используются с дисилицид молибдена MoSi_2 , как возможный основной материал, стойкий к окислению и, в том числе, для защиты металлического молибдена. Силицид бора B_2Si обладает высоким сопротивлением тепловому удару, а силициды редкоземельных элементов хорошо проводят электрический ток.

6.3.3. Интерметаллиды

Интерметаллиды представляют собой особо интересную группу соединений, обладающих уникальными свойствами. Они устойчивы к воздействию агрессивных сред, слабо окисляются при 1500–2000 °С и обладают хорошими прочностными характеристиками. Количество интерметаллидов очень велико и подробное их рассмотрение возможно только лишь при анализе соответствующих диаграмм состояния бинарных систем. Наиболее часто при нанесении покрытий различными способами используются соответствующие свойства алюминидов, бериллидов, фосфидов и станидов.

Например, для защиты tantalовых и ниобиевых сплавов от высокотемпературного окисления используются покрытия, содержащие в своем составе алюминиды и бериллиды ниobia и тантала, которые в течение 100 часов устойчивы при температурах 1375–1530 °С, которые более эффективны, чем покрытия на основе дисилицида молибдена.

Алюминиды никеля NiAl и Ni_3Al менее устойчивы к окислительной атмосфере, но обладают хорошими прочностными характеристиками.

6.3.4. Металлы

Ранее приводились некоторые свойства металлов, которые могут быть использованы для нанесения покрытий. При поверхностной металлизации необходимо помнить два аспекта: механические свойства металлов ухудшаются задолго до достижения температур плавления; металлы являются очень сильными восстановителями и могут разрушать покрытия при длительной эксплуатации. Широко используются и различные сплавы. Сведения о них можно почерпнуть из справочной литературы.

6.4. Требования, предъявляемые к функциональным покрытиям

Функциональные покрытия в зависимости от их назначения должны обладать определенными характеристиками, т.е. долговечностью и надежностью в тех условиях эксплуатации, для которых они предназначены: стойкостью к окислению в термическом цикле, выдерживать тепловые удары и механические нагрузки, противостоять эрозии, вибрации, истиранию, радиации и потоков газов или жидкостей. Часто свойства материала в виде покрытия отличаются от свойств того же материала в массивных изделиях, и переносить свойства материала на покрытия не совсем правильно. Кроме того, у покрытий, а точнее, у изделий с покрытием есть свои специфические свойства.

Любая технология нанесения покрытий должна, прежде всего, обеспечивать хорошую сцепляемость. Без достаточной связи с подложкой покрытие может быть разрушено действием практически любого источника напряжений. Теоретическое объяснение сцепления основывается на таких понятиях, как физическое взаимодействие, эпитаксиальное врастание, взаимное смачивание и взаимное растворение компонентов на поверхности раздела, химическое взаимодействие и диффузия. При этом можно выделить некоторые первичные и вторичные процессы. К первичным относятся процессы, имеющие чисто поверхностный характер: возникновение вандерваальсовых сил притяжения или химической связи между покрытием и подложкой. Благодаря этому возникает адгезия, т.е. притяжение между частицами, находящимися в разных фазах. Адгезия имеет размерность работы — эрг/см² или ккал/моль. Термодинамической мерой адгезии является удельная работа адгезии, т.е. работа разделения жидкой и твердой или двух твердых фаз. Также к поверхностным процессам относится прилипание (в отличие от адгезии прилипанию придается размерность силы кг/см²). Между работой (энергией) адгезии и силой прилипания существует связь:

$$F_{\text{тж}} = W_{\text{тж}}/r \quad (6.4.58)$$

где: $F_{\text{тж}}$ — сила прилипания жидкости к твердой поверхности; $W_{\text{тж}}$ — работа адгезии и r — радиус действия поверхностных сил.

Вторичные процессы сцепления начинаются с поверхности и развиваются вглубь. Они обусловлены химическими и электрохимическими реакциями, взаимным растворением и диффузией. В результате вторичных процессов изменяется рельеф поверхности, образуются новые продукты реакции и, таким образом, фор-

мируется переходной слой, который является характерным признаком сцепления. Количественной мерой сцепления является прочность сцепления, т.е. сила, необходимая для отрыва покрытия от подложки ($\text{kГ}/\text{см}^2$). Различают прочность сцепления при растяжении, на отрыв и при сдвиге.

Вопрос о термическом расширении подложки и покрытия является частью проблемы сцепляемости. Различие коэффициентов термического расширения покрытия и подложки могут привести к возникновению напряжений сдвига, и вызваны различием в растягивающих и сжимающих напряжениях. Приводят ли внутренние напряжения к разрушению покрытия, зависит не только от величины этих напряжений, но и от пластичности обоих материалов и структуры переходного слоя. Внутренние напряжения, вызванные разницей в коэффициентах термического расширения, определяют и другие физико-механические свойства покрытий: термоциклирование, стойкость к тепловому удару, теплопроводность. Из практики нанесения покрытий известно, что наиболее устойчивые покрытия получаются при разнице линейных коэффициентов термического расширения покрытия и подложки, непревышающей 10%.

Лучеиспускательная способность покрытия играет важную роль. В средах с большими потоками тепла равновесная температура поверхности определяется способностью ее к лучеиспусканнию. А так как во всех случаях желательно, чтобы рабочая температура поверхности была как можно ниже, лучеиспускательная способность покрытия должна быть достаточно высока. Это свойство покрытий зависит, помимо лучеиспускательной способности самого материала, от многих факторов: от качества обработки поверхности, испарения с поверхности и диффузии вглубь подложки, прозрачности покрытия и других. При нанесении покрытия по любой технологии одной из главных характеристик покрытия является сплошность покрытия, т.е. равномерность и непрерывность сформированного покрытия. Сплошность покрытия зависит от многих факторов и способа нанесения. Например, если покрытия формируются через жидкую фазу, то необходимо рассматривать смачивание твердой поверхности жидкостью.

Смачивание представляет собой поверхностный процесс взаимодействия жидкости с твердым телом и проявляется либо в форме растекания капель жидкости по твердому телу, либо наоборот, в форме свертывания пленки жидкости в каплю. Уравнение Лапласа определяет условия равновесия между твердым телом, жидкостью и газом:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{tt}} - \sigma_{\text{тж}}}{\sigma_{\text{жг}}} \quad (6.4.59)$$

где: θ – краевой угол смачивания; σ – поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой (тж), твердой и газовой (тг) и жидкой и газовой (жг) фаз.

Принято считать, что если $0 < \theta < 90^\circ$, то жидкость хорошо растекается по поверхности твердого тела. При других значениях краевого угла смачивания жидкость плохо растекается по поверхности. Другим фактором, характеризующим сплошность покрытия, является его пористость. Наличие пор может дать положительный эффект и повысить износостойкость, когда покрытие наносится на трещищиеся части и в порах дольше сохраняется смазка. Однако в случаях, когда покрытие используется как антикоррозионное, агрессивные среды могут проникнуть по порам к поверхности подложки и снизить работоспособность изделия. Пористость напрямую связана с газопроницаемостью покрытий, но последняя не обязательно определяется пористостью.

Дальнейшее развитие науки о покрытиях в значительной степени определяется пониманием процессов, происходящих при формировании и эксплуатации покрытий. Фазовые равновесия и неравновесная термодинамика, действительные продукты гетерофазных реакций, их скорости и константы равновесия – вот тот перечень сведений, который минимально необходим при разработке рецептуры и методов нанесения покрытий.

Литература

1. Б.Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М., Мир, 1972. 554 с.
2. М.Браун, Д.Доллимор, А.Галвей. Реакции твердых тел. М., Мир, 1983. 359 с.
3. J.Crank The Mathematics of Diffusion.1956. Oxford Univ.Press. London. 543 Р.
4. П.Шьюмон. Диффузия в твердых телах. М.: Металлургия. 1966. 197 с.
5. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. Л.О.:Химия. 1967. 240с.
6. Варгин В.В. Производство цветного стекла. Гизлэгпром.1940. 334с.
7. Петцольд А. Эмаль. Металлургиздат.1958.

8. Гуменик Дж. Высокотемпературные неорганические покрытия. М., Металлургия. 1968. 340с.
9. Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. М., Машиностроение. 1965.
10. Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные эмалевые и керамические покрытия. Л.:Наука. 1980. 88с.
11. Хасуй А. Техника напыления. М.: Машиностроение. 1975. 288 с.
12. Faust C.L. The Surface Metallurgy of Protective Coating. Metal Progr. 1957. Vol.71, N 4. P.101-112.
13. Лайнер В.И. Гальванические покрытия легких сплавов. М.: Металлургия.1959. 436 с.
14. Кудрявцев Н.Т. Прикладная электрохимия. 1975. 2 изд., М.: Металлургия. 387 с.

Лицензия АП № 000349 от 23.12.99



Подписано к печати 15.02.01. Формат 70x100 1/16
Бумага офсетная. Гарнитура Балтика. Услю печ. л. 40,5.
Тираж 500 экз. Заказ 19

Отпечатано в типографии
Издательско-полиграфического комплекса
СПб, наб. Макарова, 22

ISBN 5-9276-0009-3

A standard linear barcode representing the ISBN number 5-9276-0009-3.

9 7 8 5 9 2 7 6 0 0 0 9 0