

# ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Г.В. Сакович, В.Ф. Комаров, Е.А. Петров

*Предложена промышленная технология получения порошков высокодисперсной оксидной керамики на основе горения составов пиротехнического типа. Приведены основные свойства порошков, условия получения жаростойких и сверхпроводящих керамик.*

Наряду с совершенствованием свойств и разработкой новых керамических материалов на современном этапе на первый план выдвигаются вопросы создания прогрессивных, рациональных технологий их получения, особенно в виде высоко- и нанодисперсных порошков. Накопленный научный и производственный опыт ФГУП «ФНПЦ «Алтай» в химии и технологии горения конденсированных систем позволил в кратчайшие сроки разработать метод получения порошков оксидной керамики, используя элементы технологического горения. В основу метода положено горение составов пиротехнического типа, где керамикообразующие элементы находятся в соединении окислителя или горючего. Образующиеся конденсированные продукты сгорания в виде пористой, хлопьевидной массы, легко перетирающейся в порошок, представляют собой целевой продукт. Выход процесса количественен, получаемый продукт не нуждается в дополнительной очистке. Данный способ пригоден для получения как простых, так и сложных оксидов. В отличие от других известных методов пиротехнический синтез осуществляется в волне горения с выделением газообразных продуктов. Именно такой характер горения способствует получению в итоге порошков субмикронных размеров.

По данным электронной микроскопии порошки состоят из агрегированных частиц в виде чешуйчатых пластин толщиной 0,1...0,5 мкм. Частицы хрупкие, легко измельчаются до 0,5 мкм и характеризуются наличием большого числа сквозных пор. Объем пор достигает 0,1 м<sup>2</sup>/г, удельная площадь поверхности  $S_{уд}$  таких порошков в зависимости от условий синтеза составляет 0,1...30 м<sup>2</sup>/г. Содержание примесей в продуктах синтеза незначительно и определяется только чистотой исходных компонентов. Плотность порошков достигает около 90% от теоретической, что характерно для высокодисперсных частиц. Исследования тонкой кристаллической структуры показали, что параметры решетки отличаются от табличных, а размеры ОКР и микроискажения изменяются после отжига. Такое поведение указывает на то, что

порошки обладают повышенной реакционной способностью.

**Жаростойкая керамика.** Одним из перспективных материалов, имеющих высокую прочность, ползучесть, износостойкость, коррозионную и эрозионную стойкость в широком интервале температур, является частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ). Вязкость его при введении стабилизирующих добавок оксидов магния, кальция или иттрия в 2...3 раза выше, чем у других конструкционных керамических материалов, теплопроводность – в 4...40 раз ниже. Коэффициент термического расширения ЧСДЦ близок к таковому для железа и стали, что особенно ценно при работе узлов керамика – металл и в покрытиях.

Для получения ЧСДЦ используются смеси на основе азотнокислых солей цирконила и стабилизирующих веществ, а также добавок из органических горючих или нитросоединений. Реакционная смесь в виде прессованных шашек сжигается в атмосфере воздуха [1]. В таблице 1 приведены результаты исследований, полученные для ZrO<sub>2</sub> стабилизированного 10% оксида иттрия, в таблице 2 – сжиганием составов на уротропине при содержании последнего 25%.

Степень стабилизации ZrO<sub>2</sub> определялась по соотношению интенсивности дифракционных линий кубической и моноклинной фаз (к/м).

Как видно из таблиц 1 – 2, в зависимости от рецептуры реакционной смеси, содержания и вида стабилизирующей добавки степень стабилизации исследуемых образцов ZrO<sub>2</sub> различна. Из основных параметров, характеризующих процесс горения, наибольшее влияние на степень стабилизации оказывают температура и время протекания химической реакции.

Для каждого состава существует оптимальное содержание горючего, при котором достигается максимальная стабилизация ZrO<sub>2</sub>. На степень стабилизации также влияет и плотность прессованной шашки. Например, на составах с 15% уротропина при плотности шашки более 1,2 г/см<sup>3</sup> стабилизация ZrO<sub>2</sub>

достигается уже при 7% содержании  $Y_2O_3$ . Эти результаты важны с технологической точки зрения, так как позволяют дальнейшей оптимизацией процесса найти условия получения ЧСДЦ с заданными свойствами при минимальном расходе стабилизирующих добавок. С учетом массового выхода в продуктах сгорания и степени стабилизации порошков ЧСДЦ лучшие результаты получены на уротропине при массовой доле его в составе 15%. Кроме этого, смеси на основе уротропина малочувствительны к механическим воздействиям и легко перерабатываются в заряд методами, освоенными в производственной

практике.

Продукты пиротехнического синтеза ЧСДЦ представляют собой пористую, хрупкую массу от белого до светло-серого цвета, легко перетирающуюся в порошок. Суммарный объем пор составляет при этом 0,02...0,04 м<sup>2</sup>/г. По данным газового анализа при прокаливании ЧСДЦ в вакууме при температуре 773К в течение 2 ч выделяется 4...5 см<sup>3</sup>/г газа, с массовыми долями N<sub>2</sub> до 73%, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> по 8...9% и CH<sub>4</sub> 2...3%, по-видимому, адсорбированных или хемосорбированных на поверхности порошка.

Таблица 1

Стабилизация и дисперсность ZrO<sub>2</sub> в зависимости от массовой доли и вида горючей добавки

Горючие добавки (массов.доля, %)	S <sub>БЭТ</sub> , г/см <sup>2</sup>	κ/м	Остаток на ситах %, частиц размером, мкм							
			250	193	94	48	30	20	< 20	
Динитразапентан	40	2,8	6,82	4,78	13,4	42,6	21,1	5,26	5,74	7,17
Гексоген	25	3,0	0,82	-	-	6,07	38,8	29,9	10,7	14,5
Тротил	40	3,6	0,49	-	5,92	47,3	17,8	17,8	5,92	5,32
Нитрогуанидин	40	2,4	8,47	1,2	6,8	21,3	48,3	12,61	6,40	3,39
Нитромочевина	40	4,9	7,63							
Каучук СКН-18	30	10,3	2,19	-	-	9,34	26,2	9,34	11,2	43,9
Уротропин	40	4,6	4,52	-	-	2,44	17,7	14,02	20,7	45,1
Уротропин	15	6,4	16,0	3,33	4,16	5,0	5,0	4,16	23,3	55,0

Таблица 2

Стабилизация ZrO<sub>2</sub> в зависимости от содержания и вида стабилизирующей добавки

Стабилизатор	Степень стабилизации при массовой доле стабилизатора, %							
	4	6	8	10	12	16	20	
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,58	8,32	8,55	8,47	9,38	6,58	4,13	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	2,30	12,18	14,47	18,0	14,98	11,57		
CaO	4,67	14,0	13,42	18,0	23,2	куб.	куб.	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,0	11,67	18,88	куб.	куб.	куб.	куб.	
MgO	0,24		0,13	0,28	0,51		2,15	

Примечание. \* – на составе с 15% уротропина

Плотность, измеренная на гелиевом атопикнометре, для порошка с массовой долей Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10% составила 5,08...5,12 г/см<sup>3</sup>. Исследования фазового состава и тонкой кристаллической структуры показали, что порошки содержат, в основном, кубическую и моноклинную модификации ZrO<sub>2</sub>.

Параметр решетки стабилизированного (20% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ZrO<sub>2</sub> составляет 5,152·10<sup>-10</sup> м. Размер областей когерентного рассеивания и величина микроискажений второго рода 11,7 нм и 0,13·10<sup>-1</sup> соответственно. После отжига при температуре 1273К в течение 5 ч эти параметры изменились и имели следующие значения 5,145·10<sup>-10</sup> м, 15,60 нм и 0,501·10<sup>-2</sup> соответственно [2].

**Корунд.** Для получения корунда используется состав, содержащий 79% азотнокислого алюминия, остальное – карбамид [3]. Об-

разующиеся порошки монофазны, практически совершенной кристаллической структуры. Отклонения постоянной решетки, по сравнению с табличными данными, имеют значение: +Δα=0,026 нм; +ΔC=0,089 нм. Содержание основного вещества не ниже 99%, средний размер частиц 4 мкм, S<sub>уд</sub> порошка –2,5±0,5 м<sup>2</sup>/г, плотность – 3,6 г/см<sup>3</sup>.

**Светостойкие пигменты** для красок и композиционных материалов. Основа получения аналогична технологии получения корунда [4]. Цветовая гамма обеспечивается дополнительным введением в состав ионов других металлов в виде солей или оксидов. Так, синтезированный синий порошок соответствует составу Al<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, красный и коричневый – Al<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, зеленый – Al<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>Zn<sub>z</sub>O<sub>z</sub>, желтый – Ca<sub>x</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Содержание основного вещества не ниже 99%, размер частиц

## ПИРОТЕХНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

0,1...0,5 мкм,  $S_{уд}$  порошка  $6 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ . Пигменты не меняют своих пигментирующих свойств при высоких температурах и длительном воздействии прямых солнечных лучей.

**Высокотемпературная сверхпроводящая керамика. Куприт иттрия и бария.** Синтез осуществляется в две стадии сжиганием состава на основе солей нитратов из керамикообразующих элементов, взятых в стехиометрическом соотношении, и уротропина в количестве 15%. Образующиеся продукты синтеза при горении по элементному составу в зернах соответствуют куприту иттрия и бария, а по фазовому составу содержание основного вещества  $YBa_2Cu_3O_7$  достигает 50...70%, сложные оксиды типа  $Y_2BaCuO_5$  - остальное. Основной размер час-

тиц 3...5 мкм,  $S_{уд}$  порошка 0,5...1,2  $\text{м}^2/\text{г}$ . Последующее прокаливание порошка или сформированного из него изделия в течение 2...4 ч в при температуре 1150...1170K приводит к образованию сверхпроводящей керамики с содержанием основного вещества не менее 97%. При этом температура сверхпроводящего перехода составляет 93...96K, что на 1...2 градуса выше, чем на образцах, полученных по методу порошковой металлургии [5].

**Производство.** В ФГУП «ФНПЦ «Алтай» создан промышленный модуль (см. рисунок) получения порошков оксидной керамики мощностью 5 тонн в год [6], разработан директивный технологический процесс на производство мощностью 50 т.

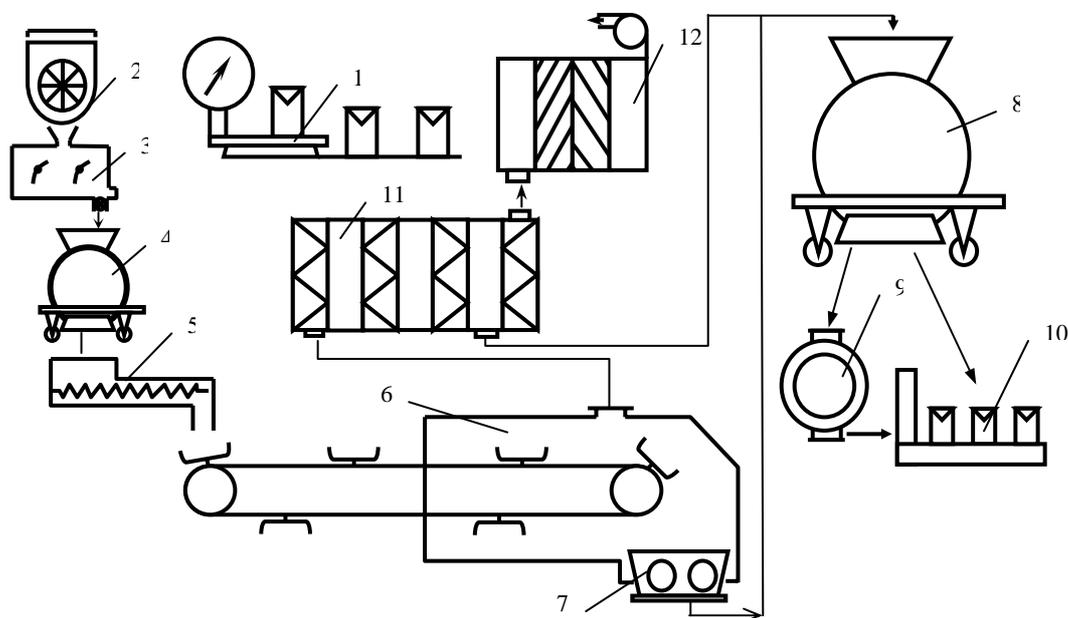


Рис. Технологическая схема процесса получения оксидной керамики горением

Универсальная схема процесса сводится к следующим операциям. Доставленные со склада исходные компоненты реакционной смеси поступают на взятие навесок (1). Отвешенные порции компонентов, рассчитанные на выбранный период работы, последовательно поступают в дробильно-протирочный аппарат (2), представляющий собой перфорированный барабан с вращающимся ротором. Измельченные компоненты поступают в объемный смеситель (3) с лопастной мешалкой, вымешиваются до жидковязкого состояния и подаются в транспортно-накопительную емкость (4), откуда объемным дозатором (5) порционно подаются в ковши транспортера туннельной печи синтеза (6) для предварительного прогрева реакционной

массы до температуры воспламенения. Печь снабжена трехсекционным набором электронагревателей, обеспечивающих запуск печи и постепенное уменьшение потребления электроэнергии за счет утилизации тепла, выделяемого при горении реакционной массы. Скорость движения транспортера задается такой, что на выходе ковша из печи процесс синтеза уже завершен и готовый оксид сбрасывается в измельчитель (7) с металлическими или керамическими валками для раздавливания хрупкой пористой массы. Полученный таким способом порошок подается в расходно-накопительную емкость (8), откуда периодически отправляется на доизмельчение (при необходимости) с помощью дезинтегратора (9) и на упаковку (10). Газообразные

продукты синтеза отводятся принудительно через систему фильтров (11) типа СМЦ-100, где газы отделяются от захваченных частиц оксида. Твердые продукты периодически подаются в расходно-накопительную емкость (8) и смешиваются с основной массой. Очищенные от пыли газы поступают в установку каталитического обезвреживания (12) разработки Института катализа СО РАН. Очищенные до норм ПДК газообразные  $H_2O$ ,  $N_2$  и  $CO_2$  выбрасываются в атмосферу.

В отличие от традиционных методов, технология получения ультрадисперсных порошков методом горения наиболее прогрессивна и экономична, т.к. имеет следующие преимущества.

1. Не требуется подвода тепла для создания и поддержания в течение нескольких часов и даже суток высоких температур в процессе синтеза. Требуемые параметры синтеза достигаются в результате горения, а сам процесс длится минуты.

2. Процессы синтеза осуществляются преимущественно в одну стадию.

3. Не требуется интенсивного измельчения конечных продуктов, т.к. продукты горения представляют собой порошки, размеры частиц которых определяются условиями синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пиротехнический синтез частично стабилизированного диоксида циркония / Е.А. Петров, И.А. Жбаков, А.Л. Верещагин, К.С. Барабошкин // Передовой производственный опыт. – 1990. – №8. – С.53–55.

2. Свойства стабилизированного диоксида циркония, полученного в неравновесных условиях / Е.А. Петров, А.Л. Верещагин, П.М. Брыляков [и др.] // Труды X международного совещания по порошковой металлургии. – Дрезден, ГДР, 1989. – Т.2. – С.86–87.

3. Петров Е.А., Баркалов С.Д., Барабошкин К.С. Высокодисперсные порошки корунда, как компонента композиционных материалов // Тезисы докладов Московской международной конференции по композитам 14-16 ноября. – Москва, 1990. – Ч.2. – С.126.

4. Петров Е.А., Соловьев В.С., Комаров В.Ф., Климов А.В. Способ получения цветных пигментов / Патент РФ № 2054443 от 20.02.96.

5. Савченко О.В., Савченко О.Я., Петров Е.А. Индукционные исследования порошка куприта иттрия–бария // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1993. – Т.6. – №8. – С.1652–1662.

6. Петров Е.А., Комаров В.Ф., Сакович Г.В. Технологический процесс промышленного получения порошков оксидных материалов горением // Композиционные материалы: Труды международной конференции. – Барнаул, 1997. – С.46–52.