

The physical basis for the rational organization of the processes of preparing ores for enrichment is selectivity disintegration. Increase the selectivity of the destruction of ores without increasing oshlamovaniya possible guidance in ore lumps Chopping network initiating cracks on the planes srostaniya minerals. This is achieved by rational management of mining operations (an increase in consumption of explosives, reduced well spacing, variable speed explosion, etc.), as well as preliminary softening ore before being fed into the mill, for example, with the use of electropulse impacts or in a layer of crushed ore lumps. The examples of the initial concentration and weakening of ore. Improves the quality of the concentrate by 30% relative, and the extraction of 8% absolute. Softening ore brings significant benefit to national economy.

УДК 620.22.66.067.124

Э.С. ГЕВОРКЯН, д-р техн. наук, проф., УкрГАЖТ, Харьков,

О.М. МЕЛЬНИК, асп., УкрГАЖТ, Харьков,

В.А. ЧИШКАЛА, канд. техн. наук, доц., ХНУ им. В.Н. Каразина, Харьков

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРО-КОНСОЛИДАЦИИ НА ГЕНЕЗИС И ЭВОЛЮЦИЮ СТРУКТУРЫ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ НАНО-ZrO₂

Рассмотрены процессы структурообразования при горячем прессовании с пропусканьем высокоамперного тока нанопорошков состава ZrO₂-n мас. % Al₂O₃ (n = 10, 20, 30) с топологическими признаками частиц гранулярного и чешуйчатого характера. Экспериментально установлено, что в зависимости от величины начального давления и соответственно стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева объясняются разные значения относительной плотности полученных образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

Введение. Известно, что трансформационно-упрочненная керамика конструкционного назначения помимо высокой прочности обладает также и повышенной трещиностойкостью, что объясняется торможением трещины на включениях метастабильной фазы. Особо интересной является трансформационно-упрочненная керамика. Широко известным в этой области керамическим материалом является керамика на основе частично стабилизированного диоксида циркония. ЧСДЦ-керамика обладает высокой прочностью и вязкостью разрушения, что обусловлено эффектом трансформационного упрочнения. Кроме того, заслуживают внимания композиты на основе состава ZrO₂/Al₂O₃, показывающие повышение прочности и ударной вязкости по

© Э.С. Геворкян, О.М. Мельник, В.А. Чишкала, 2012

сравнению с моноциркониевой или монокорундовой керамикой. Хорошо известно, что Al_2O_3 имеет низкую растворимость в решетке ZrO_2 при высоких температурах. Поэтому при спекании такой композиции создаются условия для подавления роста зерен обоих компонентов.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса структурообразования при горячем прессовании с пропусканием тока нанопорошков состава ZrO_2 - n масс. % Al_2O_3 (n – 10, 20, 30 %) методами рентгенофазового (РФА), дифференциально-термического (ДТА) анализа, и электронно-микроскопических исследований.

Методика эксперимента и подготовка образцов. В работе использовали нанопорошки ZrO_2 , частично стабилизированного 5 мол. % Y_2O_3 с размером зерен 90 нм и α - Al_2O_3 с размером зерен 40 нм производства компании NANOЕ (Франция) и нанопорошки диоксида циркония с размером частиц 19 нм, полученные по технологии, разработанной в ДонФТИ НАНУ [1 – 3].

При помощи установки горячего прессования с прямым пропусканием тока проводили спекание нанопорошков при давлении 40 МПа и выдержке в течении 2 мин при разных температурах.

Дальнейшие исследования проводили на сформованных образцах – таблетках диаметром 20 мм и высотой 4 мм.

Дифференциально-термический анализ выполнен на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи с линейной скоростью нагрева $10^\circ/\text{мин}$, в результате чего были получены кривые ДТА, ДТГ, ТГ и Т.

Результаты и их обсуждение.

Плотность образцов из ZrO_2 с ростом температуры увеличивается в интервале 89...100 % (рис. 1). Особый интерес представляют образцы с наименьшими показателями относительной плотности (77,21 и 74,26 %), полученные при температуре 1130°C . Частицы данного порошка (П1) практически монодисперсные, ассоциированные в рыхлые агрегаты с низкой прочностью межчастичной связи, а топология частиц имеет несфероидизированный характер, что также может свидетельствовать об анизотропии свойств полученного материала.

Также, на значительное снижение плотности этих образцов может оказывать влияние малый (19 нм), в сравнении с гранулированным (90 нм) – П2, размер частиц исходного порошка. Это возможно объяснить следующим образом: на поверхности кристаллитов велика концентрация ненасыщенных химических связей, которые насыщаются при контакте частиц и обуславли-

вают высокие адгезионные межчастичные силы. Поэтому для ультрадисперсных порошков адгезионные силы достигают больших величин, что обуславливает их сильную агломерацию [4, 5]. При этом агломераты достигают 0,6...1 мкм, о чем свидетельствуют данные электронно-микроскопических снимков

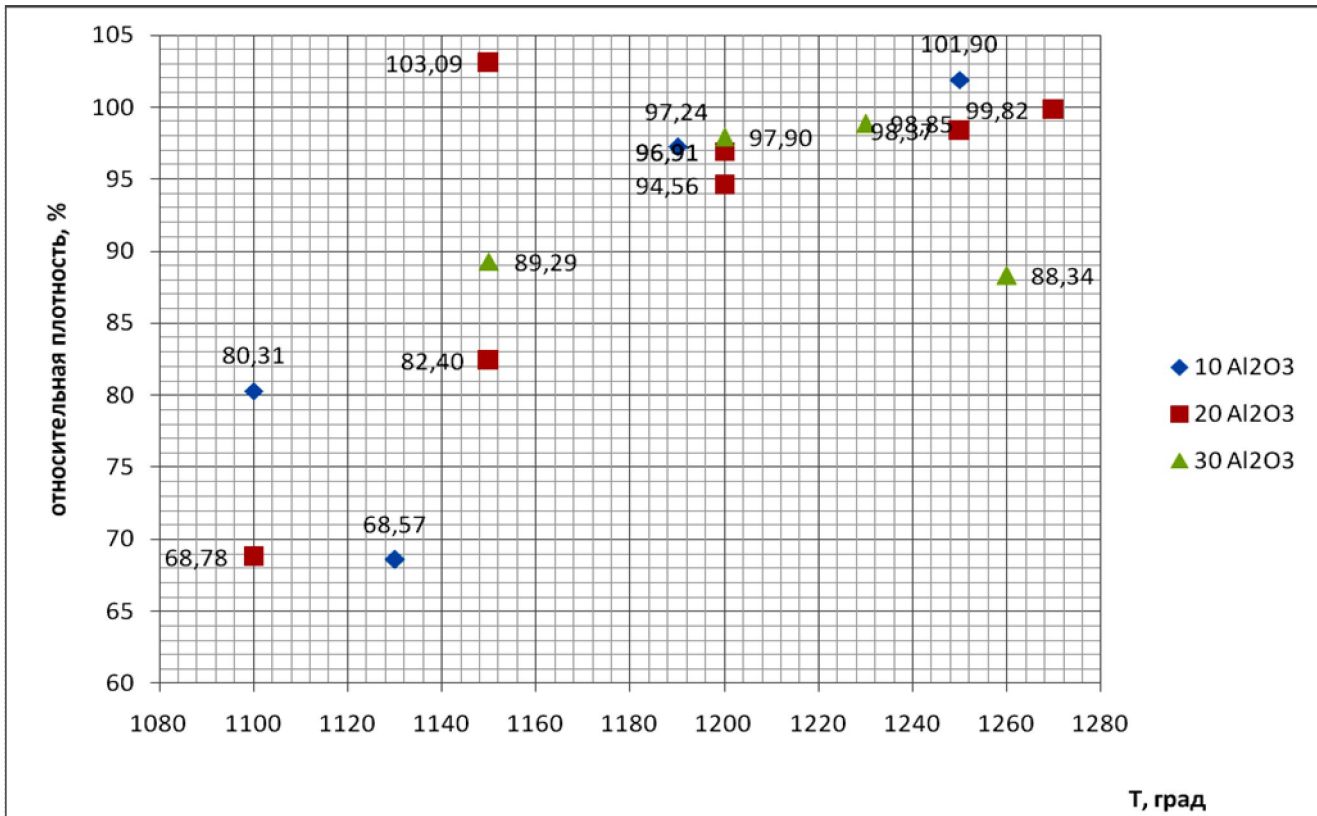


Рис. 1 – Зависимость относительной плотности образцов на основе ZrO_2/Al_2O_3

Следовательно, ультрадисперсный порошок состоит из сильно агломерированных нанокристаллических частиц. Указанные факторы приводят к низкой эффективности прессования ультрадисперсных порошков.

В связи с этим пористость составов на основе П1 выше, чем пористость состава на основе гранулированного порошка П2 со средним размером кристаллитов 90 нм при одинаковых условиях прессования. Кроме того, стоит отметить, что зерна в П2 в процессе компактирования росли с меньшей интенсивностью и в конечном образце составили ~ 230 мкм, что в свою очередь позволило достигнуть почти теоретической плотности при высоких скоростях нагрева (200 °С/мин), когда уплотнение преобладает над коалесценцией во всем температурном интервале, и рост пор подавлен.

В целом, изотропная гранулярная структура порошков, с изначально изодиаметрическими частицами – П2, позволяет получить образец с субмик-

ронным размером зерна (рис. 2).

А большой радиус поры (320 мкм) относительно размера зерна (240 мкм) определяет диффузионно-вязкое течение как механизм переноса массы [6 – 8].

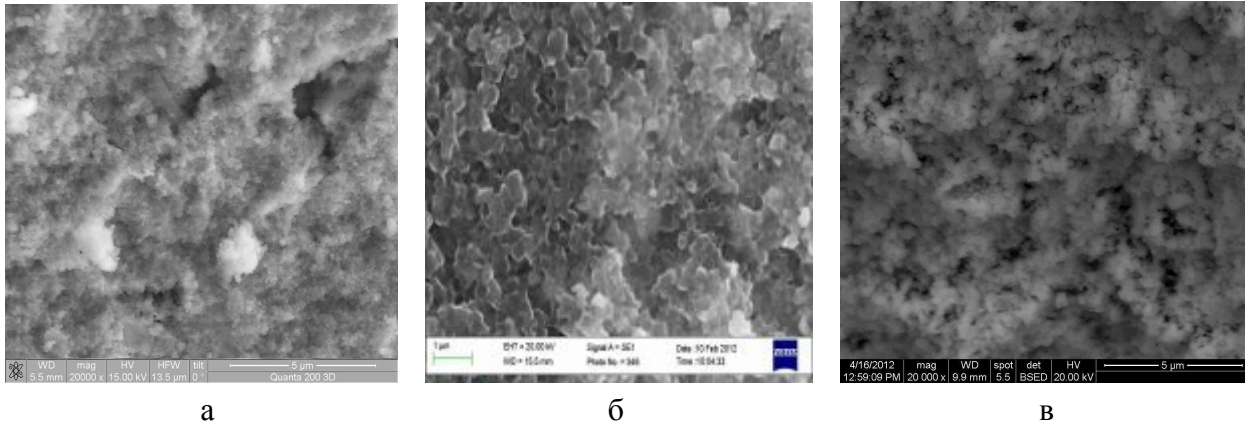


Рис. 2 – Микроструктура образцов: а – ZrO_2 (П2), б – ZrO_2 (10 % Al_2O_3), в – ZrO_2 (П1).

Частицы порошка П1 отличаются легкой слипаемостью и, в отличие от сфероидизированных, имеют низкую текучесть. Вследствие этого из материала полностью не вытеснялся воздух и, взаимодействуя с углеродом графитовой пресс-формы, образовывался СО, что проявлялось характерным запахом органических примесей в извлеченном образце, которые в свою очередь влияли на потери порошка, выгорая в процессе спекания. В связи с этим при дозировке порошка вводился коэффициент, учитывающий потери порошка при спекании $K_2 = 1,01$.

Кроме того, согласно данным химанализа образцов составов $ZrO_2 - n$ масс. % Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$), в добавление к основным элементам (Y, Zr, O) образцы содержат адсорбированный кислород и углерод, которые входят в состав СН-групп, С – О и (С = О) СООН групп [9, 10].

Повышение плотности и равномерное распределение пористости достигается при приложенном давлении и такой температуре спекания, когда процесс интенсивной рекристаллизации еще не начался.

Обычное спекание при температуре 1500 °С и времени выдержки 1 час образцов ZrO_2 и $ZrO_2 - 20$ % Al_2O_3 с исходным размером частиц 120 нм и 40 нм, соответственно, позволило получить материал с относительной плотностью 81 % (ZrO_2) и 86 % ($ZrO_2 - 20$ % Al_2O_3). Но при этом наблюдался значительный рост зерен до 580 нм, а отдельные зерна объединились в агломераты размером до 950 нм (рис. 3).

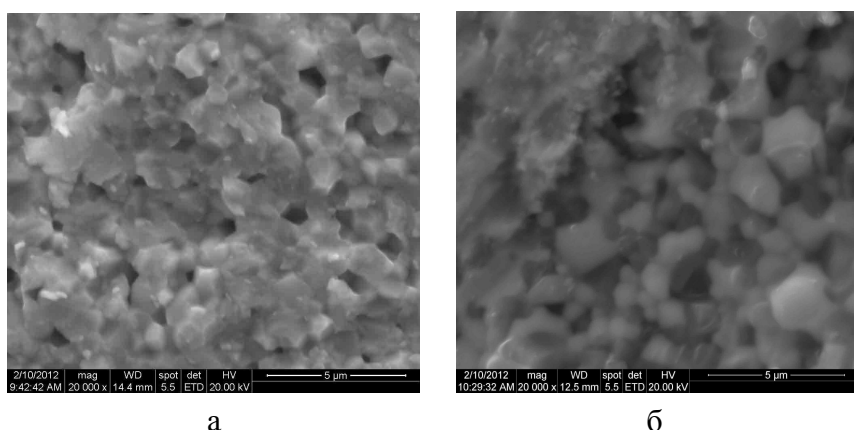


Рис. 3 – Микроструктура образцов: а – ZrO_2 , б – ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3).

Кроме того, спекание сопровождалось значительной усадкой образца, что характеризуется уменьшением объема на 40 % от объема предварительно спрессованного компакта.

Взаимосвязь масштаба структуры, режимов спекания, плотности полученных керамик отражается в следующем. Приложение давления ($P = 40$ МПа) на начальной стадии спекания обеспечивает высокую стартовую плотность образца, что позволяет снизить T выдержки до 1200 °С, которая является достаточной для получения зерен размером ниже 250 нм. Соответственно керамика, полученная при недостаточном начальном давлении характеризуется большими размерами зерен. Согласно АСМ-данным для всех режимов электроконсолидации, скол в компактах проходит по границам зерен (агломератов) с наличием характерных межзеренных и межсубзеренных фасеток с ручьистым узором, что свидетельствует о нестабильности границ [11].

На рентгенограмме нанокристаллического образца $ZrO_2 - 20$ мас. % Al_2O_3 (рис. 4) заметно некоторое уменьшение доли М-фазы ZrO_2 , что, как и в [12] может свидетельствовать о дополнительной стабилизации Т-фазы, за счет образования неравновесного тетрагонального твердого раствора $ZrO_2(3Y)$. Преобладающее количество Т-фазы подтверждает большая интенсивность рефлексов данной фазы.

На обеих рентгенограммах видна дифракционная картина двух состояний исследуемого твердого тела: кристаллическое (Al_2O_3 и Т, М-фазы ZrO_2) и рентгеноаморфное состояние (РАФ) на участке $2\Theta = 17 - 30^\circ$. РАФ характеризуется значительно уширенными рефлексами рентгеновской дифракции, вызванное присутствием существенного количества дефектов, искажающих межплоскостные расстояния.

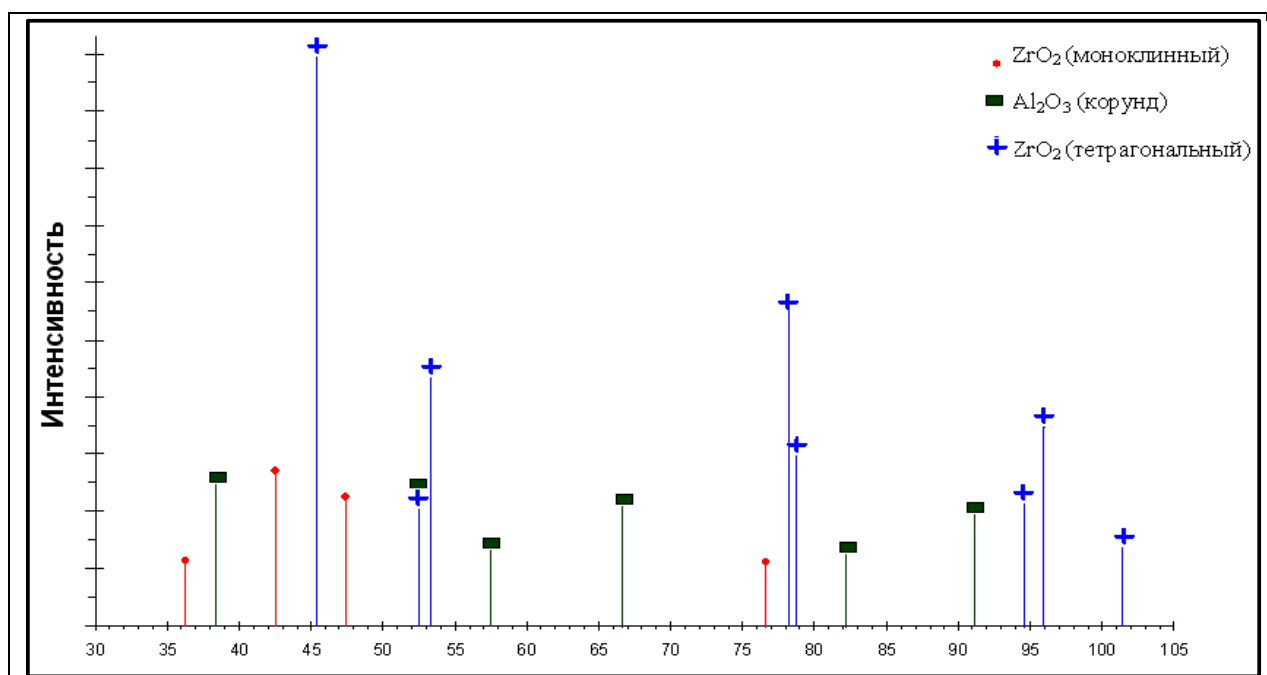


Рис. 4 – Рентгенограмма нанокристаллического образца ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3).

А отражение этой же фазы на дифрактограмме рис. 4 в виде широкой линии (гало) может свидетельствовать о высокодисперсном и разупорядоченном (ближний порядок) состоянии оксида алюминия. Также, наличие на дифракционной картине состава ZrO_2 – 20 мас. % Al_2O_3 широких и низких пиков характеризует материал как «паракристаллический» [13], т.е. как объект с потерей дальнего порядка во взаимном расположении атомов по причине концентрации накапливающихся микродеформаций (микродеформаций II рода), которые скорее всего возникли в результате появляющихся при неоднородном нагреве образца (эффект «коркового» спекания) растягивающих и сжимающих напряжений.

Выводы.

Методом электроконсолидации получены объемные образцы субмикронной керамики составов ZrO_2 (20 масс. % Al_2O_3) с плотностью до 99 % от теоретической и масштабом микроструктуры порядка 270 нм. Большинство образцов характеризуется гетерогенной структурой, а добавки метастабильных нанопорошков Al_2O_3 вызывают сдвиг начала усадки тетрагонального YSZ к высоким температурам, оказывают влияния на снижение размера зерна тетрагонального YSZ до 170 – 200 нм. Совокупность экспериментальных наблюдений позволяет сделать вывод, что поведение поликристаллического тела при спекании определяется не столько свойствами от-

дельных частиц, сколько свойствами агрегатов, и прочность связей между частицами порошка оказывает значительное влияние на процесс спекания и на конечные свойства керамики. В зависимости от величины начального давления и соответственно стартовой плотности, а также скорости и равномерности нагрева объясняются разные значения относительной плотности полученных образцов одинакового состава при одинаковой температуре.

Список литературы: 1. Шаталин А.С. Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Часть 1. Конструкционные керамические материалы / А.С. Шаталин, А.Г. Ромашин // Перспективные материалы. – 2001. – № 4. – С. 5 – 16. 2. Мельников А.Г. Свойства плазмохимических нанокристаллических порошков на основе ZrO_2 / [А.Г. Мельников, Т.Ю. Саблина, И.Н. Севостьянова и др.] // НАНО-2007: всерос. конф., 13-16 марта 2007 г.: сборник тез. – Новосибирск, 2007. – С. 379. 3. Константинова Т.Е. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония. от новации к инновации / [Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий и др.] // Наука та інновації. – 2005. – Т. 1, № 3. – С. 76 – 87. 4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Ремпель. – М.: Физматлит, 2001. – 223 с. 5. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с. 6. Гегузин Я.Е. Физика спекания / Я.Е. Гегузин. – М.: Наука, 1984. – 312 с. 7. Скороход В.В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах / В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля. – К.: Академперіодика, 2001. – 180 с. 8. Кислый П.С. Физико-химические основы получения тугоплавких сверхтвердых материалов / П.С. Кислый. – К.: Наукова думка, 1986. – 207 с. 9. Moffitt C.E. XPS comparison between nanocrystalline γ -alumina and a new high pressure polymorph / [C.E. Moffitt, V. Chen, D.M. Wieliczka at al.] // Solid State Communications. – 2000. – V. 116. – P. 631 – 636. 10. Карбань О.В. Наследственность и модификация наноструктурной керамики ZrO_2 в процессе изготовления / [О.В. Карбань, Е.Н. Хазанов, О.Л. Хасанов и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 76. 11. Карбань О.В. Применение современных методов исследования для изучения оксидных нанокерамик / [О.В. Карбань, О.М. Канунникова, Е.И. Саламатов и др.] // Химическая физика и мезоскопия. – 2009. – Т. 11, № 4. – С. 499. 12. Королев П.В. Рентгеновское и калориметрическое исследование порошковых нанокристаллических систем на основе $ZrO_2(Y)$ со вторым нерастворимым компонентом / П.В. Королев, А.В. Князев // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54, Вып. 2. – С. 252. 13. Цыбуля С.В. Введение в структурный анализ нанокристаллов / С.В. Цыбуля, С.В. Черепанова. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2008. – 92 с.

Поступила в редколлегию 20.08.12

УДК 620.22.66.067.124

Влияние параметров процесса электро-консолидации на генезис и эволюцию структуры систем на основе нано- ZrO_2 / Э.С. ГЕВОРКЯН, О.М. МЕЛЬНИК, В.А. ЧИШКАЛА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 12 – 19. – Бібліогр.: 13 назв.

// Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 59 (965). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 12 – 19. – Бібліогр.: 13 назв.

Розглянуто процеси структуроутворення при гарячому пресуванні з пропусканням високоамперного току нанопорошків складу ZrO_2 - n мас. % Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$) з топологічними ознаками частинок гранулярного та лускатого характеру. Експериментально встановлено, що в залежності від величини начального тиску і відповідно стартової щільності, а також швидкості і рівності нагріву пояснюються різні значення відносної щільності отриманих зразків однакового складу при однаковій температурі.

The processes of structure formation in hot pressing with the transmission of high current in the powders of ZrO_2 - n wt.% Al_2O_3 ($n = 10, 20, 30$) are viewed in the article. The particulate solids in the powders have granulate and lamellate topology. It was established experimentally that, different values of the relative density of the samples (at the same temperature) depend on the size of the initial pressure and starting density, and the speed and uniformity of heating.

УДК 622.74

М.Ф. ГНАТЕНКО, канд. техн. наук, директор, ООО «Велма», Киев

ФИЗИКА ПРОЦЕССА И КОНСТРУКЦИЯ СМЕСИТЕЛЯ СУХОГО СМЕШИВАНИЯ ПОРОШКОВ, РЕЗКО ОТЛИЧАЮЩИХСЯ ПО УДЕЛЬНОМУ ВЕСУ И РАЗМЕРУ ЧАСТИЦ

В работе представлен смеситель для сухого смешивания самых разнообразных и «трудных» шихт (смесей).

Сфера нашей деятельности – разработка новых технологических приемов и образцов оборудования для изготовления сварочных материалов: покрытых электродов, керамических флюсов и порошковых проволок. Очень важное значение в производственном процессе занимает подготовка порошков сырьевых компонентов: помол (дробление), контрольный просев, **сухое смешивание**.

Основные сырьевые компоненты – это мрамор (магнезит, доломит), полевые шпаты, слюды, ферросплавы, рутил (ильменит), электродная целлюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, сода, поташ, асбест, каолины и т.п. Размер частиц готовых порошков составляет от нескольких микрон до 400 мк, их удельный вес колеблется от 1 до 10 г/см³; а форма – от шарообразной до остроконечной, пластинчатой, игольчатой. Общеизвестно, что такое различие в

© М.Ф. Гнатенко, 2012