

УДК 621.315.612

И.И. РОГОВ, П.М. ПЛЕТНЕВ

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ

Приведены основы прогрессивного метода повышения физических характеристик керамических материалов действием электрического поля высокой частоты и особенности экспериментальной установки.

Ключевые слова: интенсификация, процессы спекания.

Синтез и спекание керамики является сложным и энергоемким процессом. Одним из методов снижения температуры и продолжительности нагрева является воздействие электрического поля высокой частоты (ВЧ). Твердофазовые реакции образования кристаллических фаз из оксидов термодинамически возможны уже при комнатной температуре. Такие реакции экзотермичны, и их тепловой эффект значителен. В случае инициирования реакции при низких температурах они сопровождаются большим выделением тепла, что способствует их развитию.

Высокочастотное электрическое поле может быть использовано как источник создания теплового поля в диэлектрических материалах, а также как интенсификатор процессов массопереноса и твердофазовых реакций [1, 2].

Экспериментально фиксируемое ускорение твердофазовых реакций синтеза веществ, снижения температуры (на 200–400 °С) и значительное сокращение времени протекания реакций (в 3–5 раз) при действии электрического поля высокой частоты связаны с поглощением его энергии реагирующими веществами. Это приводит к инициированию экзотермических и термодинамически возможных реакций синтеза [3].

Мощность выделяемой тепловой энергии ВЧ-поля, Вт/м³, внутри диэлектрика пропорциональна параметрам ВЧ-поля, диэлектрическим характеристикам нагреваемого материала и определяется известным выражением

$$P = 2pfe \operatorname{tg} \delta E^2.$$

При расчете необходимо учитывать изменение ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ материала при его нагреве. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ исследуемых материалов от температуры приведена на рис. 1, а их химический состав — в таблице.

Наиболее интенсивное изменение $\operatorname{tg} \delta$ наблюдается у исходного сырья каолина. При достижении температуры 300 °С $\operatorname{tg} \delta$ увеличивается в два раза. Минимальные изменения $\operatorname{tg} \delta$ с ростом температуры наблюдаются у порошка α -оксида алюминия, а для технического глинозема ГО-00 при достижении температуры 300 °С имеет величину порядка 0,02.

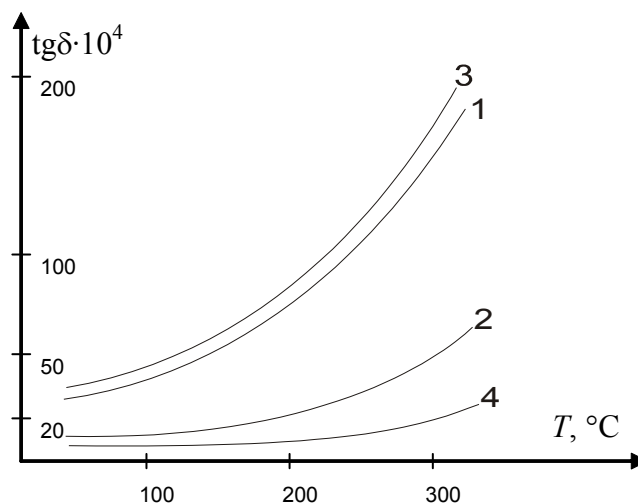


Рис. 1. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($f = 1 \cdot 10^6$ Гц) исходного сырья от температуры: 1 — глинозем ГА-85; 2 — тальк; 3 — каолин; 4 — α -Al₂O₃

Химический состав исследуемых материалов

Материал	Содержание оксидов, %						п.п.п. %
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O	TiO ₂	
Глинозем ГО-00	98–99,5				0,3–0,5		
Тальк	0,2–0,9	61,2–62,5	31,2–32,2	0,2–0,9			5
Каолин	36,0–37,5	46,0–48,5		0,6–1,8	0,13	0,6–1,6	13,2
Керамическая масса ВК95-1	95,5–96,5	2,6–3,0	0,9–1,1	<0,1	0,1–0,3		

Примечание. Допустимая погрешность содержания Al₂O₃, SiO₂, MgO в исходных материалах составляет ±0,2 %, а допустимая погрешность определения Al₂O₃, SiO₂, MgO, Na₂O + K₂O в керамической массе ВК95-1 — ±0,5 %.

Для обеспечения стабильного улучшения свойств изделий в результате их обработки ВЧ-полем необходим выбор оптимальных режимов технологического процесса обжига (температуры, при которой накладывается ВЧ-поле, времени его воздействия, оптимальных параметров режима работы ВЧ-генератора и частоты).

Экспериментальные данные показали, что при ВЧ-обжиге керамических материалов наиболее целесообразно применять комбинированный метод нагрева. Нагрев до температуры 800–1 000 °С, при которой наблюдаются резкие изменения диэлектрических свойств обжигаемых материалов, целесообразно осуществлять любым конвективным способом. Дальнейший нагрев следует производить высокочастотным полем. Конечная температура и время выдержки определяются в зависимости от структурных Исследование влияния ВЧ-поля на диэлектрический нагрев материалов приведен на рис. 2.

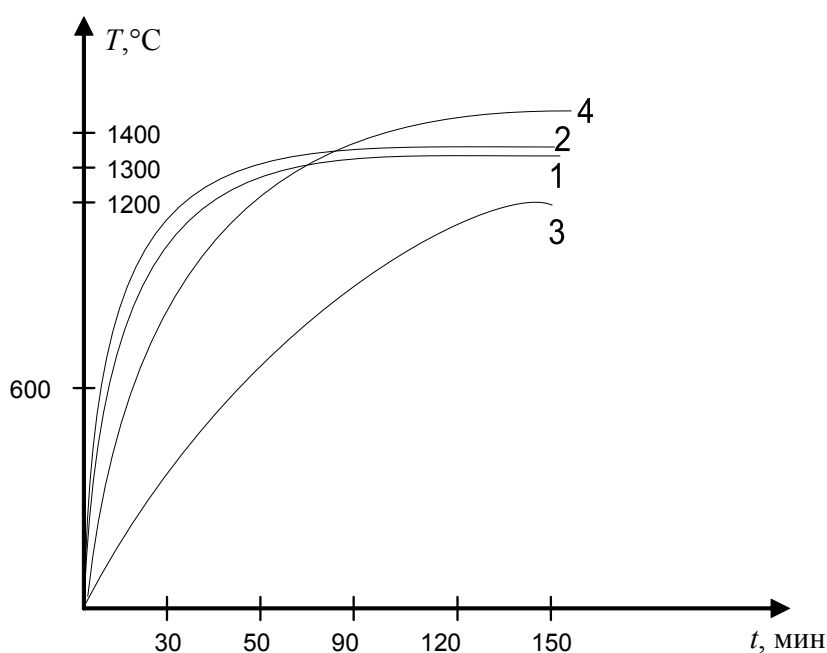


Рис. 2. Зависимость температуры разогрева керамических масс от времени выдержки ВЧ-поля:
1 — керамическая масса ВК95-1; 2 — глинозем ГО-00; 3 — тальк; 4 — каолин

Максимальная температура диэлектрического разогрева (1 400 °С) при действии ВЧ-поля присуща каолину, и время ее достижения составляет от 70 до 80 мин. Разогрев талька происходит медленно. Температура 1 220 °С достигается после его выдержки в

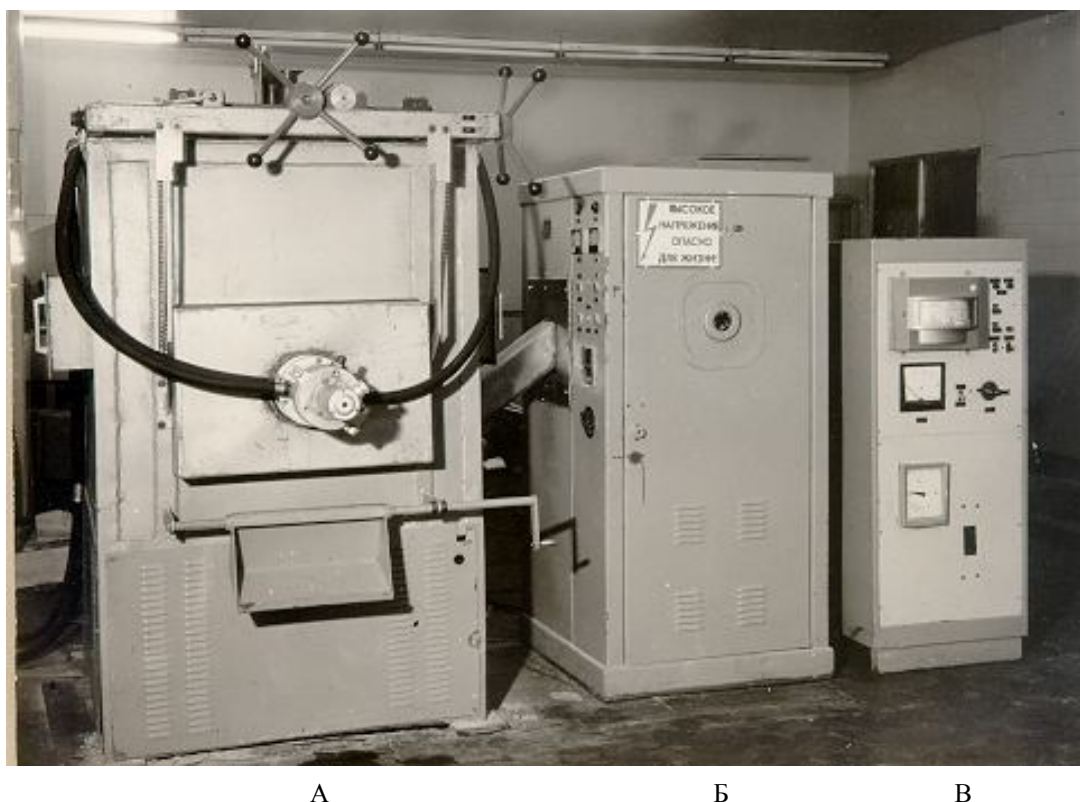
ВЧ-поле не менее двух часов. Наибольшая скорость подъема температуры при воздействии ВЧ-поля наблюдается в случае технического глинозема ГО-00 и керамической массы ВК95-1 на его основе.

Свойства алюмооксидной керамики ВК95-1, спекание которой проходит с участием жидкой фазы, существенно зависят от чистоты исходных компонентов, вида и количества вводимых плавней, плотности, микроструктуры, а также от ряда предшествующих технологических операций.

Участие в процессе спекания жидкой фазы в результате введения в шихту керамической массы ВК95-1 оксидов MgO , SiO_2 в виде талька и каолина позволяют получить керамику высокой плотности при температурах обжига 1 690–1 720 °С и продолжительности процесса до 5 ч.

Рост кристаллов корунда связан с величиной пористости материала и начинается на конечной стадии спекания. Скорость удаления закрытых пор определяется скоростью роста размеров кристаллов корунда. Следовательно, чем больше скорость роста кристаллов, тем выше их пористость.

Для получения плотно спеченной керамики необходимо замедлить рост кристаллов с целью полного удаления из них пор. В этом отношении перспективным приемом является предварительная обработка алюмооксидной керамики высокочастотным полем. Техническая реализация была выполнена на установке (рис. 3).



А

Б

В

Рис. 3. Установка обжига керамических материалов в высокочастотном поле:

А — печь обжига керамических материалов типа М 4134; Б — высокочастотный генератор ЛД1-4;
В — пульт управления

Печь обжига керамических материалов в ВЧ-поле представляет собой тепловую камеру с рабочим объемом 0,036 м³. Теплоизоляция печи выполнена из огнеупорного кирпича (шамота, ультралегковеса, ВГЛ), а также каолиновой ваты и обеспечивает

максимальную температуру на внешних стенах печи не более 40 °С. С внешней стороны кладка печи имеет каркас, представляющий собой цельнометаллический кожух, обеспечивающий защиту персонала от ВЧ-излучения и упрочняющий конструкцию печи. Интенсивность ВЧ-излучения на расстоянии 1 м от печи составляет не более 5 В/м по электрической и не более 5 А/м по магнитной составляющей.

Печь обжига герметизирована с целью создания внутри рабочего объема инертной среды (азота), которая вводится в него через патрубок радиационного пирометра.

Внутри объема печи расположен рабочий конденсатор. Нижний потенциальный электрод конденсатора подключен через шину к ВЧ-генератору, а верхний надежно заземлен и имеет возможность вертикально перемещаться. В качестве материала электродов выбраны ниобий и титан. Форма электродов рабочего конденсатора представляет собой эквипотенциальную поверхность с целью создания однородного поля по всему объему нагреваемого керамического материала. Площадь электродов составляет 0,078 м², максимальная высота подъема верхнего заземленного электрода — 15 см.

Подстройка рабочего конденсатора на оптимальный режим обжига и согласование его с генератором осуществляются конденсатором типа КП1-4 с номиналами $C = 5 \dots 100$ пФ, $U_{\text{раб}} = 25$ кВ и выходной индуктивностью, расположенной на шине, соединяющей потенциальный электрод и генератор.

Для установления комбинированного нагрева имеется возможность создания теплового поля внутри рабочей камеры 12 силовыми нагревателями, расположенными над верхним электродом рабочего конденсатора. Максимальная температура разогрева объема камеры с помощью силовых нагревателей составляет 1 450 °С.

Регулировка и поддержание температуры — автоматические. В качестве датчика температуры используется платино-платинородиевая термopа, подключенная к потенциометру типа ЭПВ2-11А, и радиационный пирометр типа ТЕРА-50, градуировки РС-20, оптическая система которого расположена на расстоянии не менее 1 м от рабочего конденсатора с целью исключения влияния на нее ВЧ-поля. Имеется возможность осуществления визуального контроля температуры с помощью оптического пирометра типа ОППИР-09.

С целью оперативного управления генератора ЛД1-4, работающего на частоте 40,60 МГц, и регулировки его выходной мощности кенотронный выпрямитель был реконструирован на стабилитронный и введен трансформатор регулировки накала генераторной лампы типа ГУ-10А. Ток анода и сетки генераторной лампы регистрировался амперметрами, расположенными на корпусе генератора.

Расход азота в печи при обжиге керамических материалов составляет 0,3 м³/ч, расход воды на охлаждение кожуха радиационного пирометра и генератора — не более 1 м³/ч.

Таким образом, конструкция ВЧ-печи позволяет целенаправленно проводить исследования обжига керамических материалов с наложением ВЧ-поля и обеспечивает защиту персонала от излучения.

Окончательное спекание изделий из алюмооксидной керамики проводили при температуре 1 690–1 720 °С в среде увлажненного (точка росы +20 °С) водорода.

Характер микроструктуры алюмооксидной керамики, подвергнутой обжигу по обычной технологии и с наложением ВЧ-поля, показал, что в случае керамики, прошедшей обжиг по обычной технологии, отчетливо видна крупнокристаллическая структура, а также округлые поры внутри кристаллов корунда. Общее содержание пор колеблется в

пределах 3,0–3,5 %. Размеры кристаллов корунда — в пределах 7,0–7,6 мкм, а количество стеклофазы составляет около 8 %.

Микроструктурный анализ образцов, подвергнутых обработке ВЧ-полем, показал, что керамика имеет более плотную и мелкокристаллическую структуру. Размеры кристаллов составляют 4,5–6,0 мкм, а общее количество корунда находится в пределах 90,5–91,3 %. Стеклофаза располагается в виде мелких и тонких прослоек между кристаллами. Толщина прослоек составляет 1,6–2,0 мкм, а количество стеклофазы — 6,4–7,0 %. Поры мелкие, их содержание колеблется в пределах от 2,2 до 2,5 % (объем).

Образование мелкокристаллической структуры керамики с тонкими прослойками стеклофазы под действием ВЧ электрического поля приводит к повышению ее механической прочности. Так, механическая прочность при изгибе керамики ВК95-1, прошедшей обработку ВЧ-полем, повышается с 358 до 390 МПа.

Стабильность получаемой структуры керамики обеспечивает малое значение коэффициента вариации значений механической прочности.

Обработка керамики ВЧ-полем приводит к повышению ее объемной массы до $3,75 \cdot 10^3$ кг/м³ и позволяет получить изделия с хорошими диэлектрическими свойствами.

Выполненные исследования по воздействию электрического поля высокой частоты свидетельствуют о преимуществе новой технологии по получению керамических материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Библиографический список

1. Рогов И.И., Плетнев П.М. Влияние ВЧ-электрического поля на термическое разложение силикатных соединений и модифицированные превращения оксида алюминия // Перспективные материалы, технологии, конструкции: Сб. науч. тр. / Под ред. В.В. Стацеры; ГАЦМиЗ. Красноярск, 1999. Вып. 5. С. 266–269.
2. Функциональная керамика / П.М. Плетнев, И.И. Рогов, В.И. Верещагин и др. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004. 350 с.
3. Модифицированная керамика с перовскитовыми и шпинелевыми фазами / В.И. Верещагин, П.М. Плетнев, А.П. Суржилов, В.Е. Федоров. Новосибирск: Наука; Томск: Изд-во ТПУ, 2009. 324 с.

I.I. Rogov, P.M. Pletnev. Intensification of Physical and Chemical Processes for Ceramics by Electric High Frequency Field.

The essence of the advanced method of the physical properties gain in ceramic materials by electric high frequency field and the features of the experimental setup are given.

Key words: *intensification, sintering process.*