

УДК 541.123 : 536.7

А. А. ВЕЧЕР, Е. И. МАРЧЕНКОВ, В. Ф. СКУМС,
А. Н. БАБАЕВСКИЙ, И. Н. КАНТОРОВИЧ

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ОКСИДОВ ИТТРИЯ И АЛЮМОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

Мелкодисперсные порошки оксидов и сложных оксидных систем, в частности оксидов алюминия и иттрия, широко применяются в новой технике и технологии. В отличие от традиционных плазмохимические методы получения порошков обеспечивают быстрое протекание процесса и его непрерывность. Они могут быть легко автоматизированы и позволяют получать продукт с размером частиц менее 100 мкм. Известны следующие методы плазмохимического синтеза сложных оксидных систем: нагрев в плазменной струе предварительно спрессованных таблеток из смеси веществ стехиометрического состава; испарение смеси солей из расплава с последующим окислением в паровой фазе; синтез сложных оксидных соединений путем подачи в плазму смеси порошков, суспензий гидроксидов или смесей солей в парообразном состоянии. Последние отличаются только организацией подачи реагентов.

По нашему мнению, подача в плазму порошков для получения сложных оксидных систем имеет существенный недостаток: затруднено сближение и взаимодействие компонентов в связи с коротким временем пребывания порошка в плазме (10^{-2} — 10^{-3} с). Кроме того, дозирующие порошковые устройства сложны и ненадежны в работе.

Наиболее часто в плазмохимических процессах используются хлориды, поскольку они летучи и образуют один побочный продукт — хлор. Однако хлориды имеют высокую температуру кипения, что затрудняет организацию их ввода в плазму в парообразном виде. Для получения оксидов было решено поэтому опробовать введение в плазму концентрированных растворов хлоридов иттрия и алюминия в виде аэрозолей.

Впервые о возможности получения мелкодисперсного порошка в высокочастотном разряде сообщалось в [1]. Однако мелкодисперсный порошок оксид алюминия впервые получен с использованием СВЧ-плазмы [2]. Авторы [3] применили для этих целей установку ЛИГ 1-60. Порошок алюминия дозировался с помощью вибрационного питателя; подача плазмообразующего газа-кислорода осуществлялась тангенциально. Сборник продукта состоял из закалочного устройства с водоохлаждаемыми стенками, циклонов и тканевых фильтров. На этой установке был получен мелкодисперсный порошок оксид алюминия размером 0,05—0,1 мкм. В [4] указывается на очистку плазменного продукта-оксид алюминия от таких примесей, как кремний, олово, хром. По мнению автора, основная очистка продукта происходила в зоне конденсации.

Обсуждается вопрос о возможности регулирования размеров частиц порошка, получаемого с помощью плазмы, и указывается на то, что дисперсность зависит от технологических параметров процесса: температуры, времени пребывания частиц в реакционной зоне, избытка кислорода, рода инертного газа, скорости закалки [5].

Авторы [6] указывают на ряд преимуществ плазменного метода получения окислов с использованием хлоридов и обращают внимание на зависимость процесса от газодинамических факторов. Для химических реакций в плазменных струях характерным является соизмеримость времени их протекания с временем перемешивания реагентов. Недостаточное перемешивание, застойные зоны и завихрения снижают показатели процесса.

Путем окисления порошков металлов в воздушной дуговой плазме были получены [7] порошки окислов многих металлов, в том числе и алюминия (γ и α -модификации); «плазменные» порошки имели в два—три раза меньший насыпной вес. Данные по удельной поверхности порошков окиси алюминия работ [3] и [7] различаются примерно в три раза.

Порошки окиси алюминия получали в воздушной СВЧ-плазме путем окисления порошкообразного алюминия с размером частиц 56 мкм [8]. Рентгенофазовый анализ показал, что продуктом является γ - Al_2O_3 с размером частиц 0,12—0,05 мкм и удельной поверхностью 10—27 м²/г.

Сравнение данных [3] и [8] показывает, что значения удельной поверхности порошков [3] примерно в два раза больше, хотя размеры частиц совпадают. Отличительными особенностями методики синтеза, использованных в этих работах, которые могут в какой-то степени влиять на указанное расхождение, являются вид плазмообразующего газа и характер плазмы.

Авторы работы [9] также получили порошок окиси алюминия с размером частиц 0,05—0,07 мкм и удельной поверхностью 23 м²/г. Порошок, в отличие от [8], почти монодисперсный, но состоял из γ и α -формы окиси алюминия.

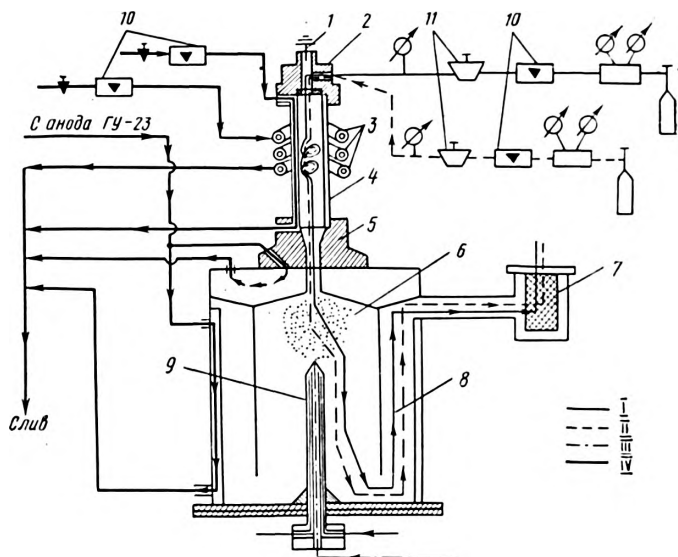
Использованная в данной работе плазмохимическая установка создана на базе промышленной электротермической высокочастотной установки ЛД 2-60 с рабочей частотой 13,56 МГц. Источником высокочастотных колебаний служит ламповый генератор с самовозбуждением, собранный на мощном генераторном триоде ГУ-23А с обратной связью за счет емкостной проводимости лампы на участке «анод — сетка». Колебательный контур генератора состоит из индуктора и двух последовательно включенных емкостей, каждая из которых содержит два включенных параллельно вакуумных конденсатора переменной емкости КП 1-60 (30—400) пФ, и межэлектродных емкостей генераторной лампы. Водоохлаждаемый трехвитковый индуктор изготовлен из медной трубки диаметром 20 мм с шагом 45 мм. Внутренний диаметр индуктора составляет 75 мм.

Разрядная камера (см. рисунок) — две коаксиальные кварцевые трубы, закрепленные в двух составных головках. В зазор между кварцевыми трубами подается вода для охлаждения стенок камеры. Ширина кольцевого зазора 3—5 мм. Объем, в котором создается плазменный разряд, представляет собой цилиндр диаметром 53 и высотой 300 мм. Разрядная камера помещается в индуктор и тщательно центрируется с таким расчетом, чтобы высокочастотный разряд происходил на оси камеры. Для удобства центровки конструктивно предусмотрено перемещение разрядной камеры в вертикальной и горизонтальной плоскостях.

Реакционная камера представляет собой полый цилиндр диаметром 150, высотой 450 мм, изготовленный из нержавеющей стали. Верхняя часть камеры охлаждается водой. Закалочная камера — водоохлаждаемый цилиндрический стакан из нержавеющей стали со съёмным дном, выполняющим роль сборника продуктов. На дне закалочной камеры имеется штуцер для монтажа форсунки.

Таким образом, на установке реализована встречная подача реагентов по отношению к плазменной струе. В верхней части закалочной камеры находится труба для отходящих газов с фильтром для улавливания мелких твердых частиц продукта.

К верхней головке разрядной камеры крепится газораспределительная головка с двумя штуцерами для автономного подвода газов аргона



Принципиальная схема основных узлов и энергетических систем плазмохимической установки:

1 — «поджигающий» стержень; 2 — газораспределительная головка; 3 — индуктор; 4 — разрядная камера; 5 — нижняя крепежная головка; 6 — реакционная камера; 7 — фильтр; 8 — плазмохимический реактор; 9 — форсунка; 10 — ротаметры; 11 — краны (I — аргон; II — кислород; III — раствор; IV — вода)

и кислорода. Далее газовая смесь поступает в разрядную камеру через диск с наклонными направляющими каналами для осуществления тангенциальной закрутки газа. В верхней головке предусмотрен также центральный штуцер для ввода в зону плазмообразования стального заземленного стержня, «поджигающего» плазму. После «поджига» стержень выводится из разрядной камеры, а штуцер закрывается специальной крышкой.

Подача водных растворов хлоридов в плазмохимический реактор осуществляется с помощью пневматической форсунки. Форсунка представляет собой две тонкостенные коаксиально расположенные трубки диаметром 5 и 16 мм и длиной около 500 мм, закрепленные в специальной головке. Раствор подается в форсунку с помощью компрессора. Сжатый воздух поступает в верхнюю часть бака с раствором и выдавливает раствор по фторопластовому трубопроводу в центральную трубку форсунки. Одновременно в зазор между трубками форсунки поступает газ-распылитель аргон под давлением 1,1—1,5 атм. Ответственным элементом форсунки, определяющим качество распыла, является головка, представляющая собой систему завихрителей и автономных сужающих сопел соответственно для потоков газа и жидкостей. Завихрители изготовлены в виде цилиндров с четырьмя канавками под углом порядка 60° к оси форсунки.

При выходе на оптимальный режим работы установки анодный и сеточный токи генераторной лампы увеличивались приблизительно в два раза. Оптимальный режим образования устойчивой кислородно-аргоновой плазмы определяется экспериментально. Он достигался при следующих параметрах: анодное напряжение 3,3—3,4 кВ, анодный ток —

10,5—11,5, сточный — 2,0—2,4 л, расход аргона 170—200, кислорода 11—12 л/мин.

Плазмонд образовывался в разрядной камере, начиная с нижнего среза верхнего витка индуктора. «Зажигание» плазмы производилось при малом расходе плазмообразующего газа (40—50 л/мин); затем расход плазмообразующего газа увеличивался до 170—200 л/мин. При этом плазмонд несколько смещался вниз и сужался. В случае больших расходов аргона (220—240 л/мин) происходил срыв разряда. С добавлением кислорода заметно увеличивалась яркость плазмонада, он приобретал желтоватый цвет и несколько сужался.

Ранее нами проведены расчеты равновесного состава и расходов энергии при плазмохимическом синтезе окислов алюминия и иттрия [10, 11]. Расчеты проводились методом минимизации полного приведенного изобарно-изотермического потенциала на ЭВМ «Минск-32». Параметры процесса синтеза варьировались в широких пределах: температура 500—6000 К, расход плазмообразующих газов 10—200 л/мин, расход водных растворов хлоридов 1—10 г/с, давление 10—100 атм.

В диапазоне давлений и температур, соответствующих максимальному выходу целевого продукта, удельный расход энергии линейно возрастает с увеличением давления смеси, а с повышением температуры увеличивается по степенному закону. Температура, соответствующая при данном давлении наименьшему расходу энергии, определяется нижней температурной границей области максимального выхода целевого продукта. В случае синтеза окиси алюминия область максимального выхода в рассмотренном диапазоне температур ограничена только сверху. Верхняя температурная граница при давлении 1 атм составляет 2600 К. Для окиси иттрия верхняя температурная граница области максимального выхода примерно 3500, нижняя — около 800 К.

Сопоставляя зависимости выхода целевого продукта от температуры при синтезе окиси иттрия и окиси алюминия, мы пришли к выводу, что для синтеза сложных окисных соединений иттрия и алюминия, в частности алюмо-иттриевого граната, реакцию необходимо проводить в диапазоне температур порядка 800—2600 К.

Таблица 1

Экспериментальные характеристики систем установки

U_a , кВ	I_a , А	V_a , л/мин	ΔT_a , К	$V_{кв}$, л/мин	$\Delta T_{кв}$, К	$V_{инд}$, л/мин	$\Delta T_{инд}$, К
3,3	10,6	38,7	5	3,2	32	5,5	20

Примечания. V_a , I_a — анодные напряжение и ток соответственно, кВ, А; V_a , $V_{кв}$, $V_{инд}$ — расход воды для охлаждения анода, разрядной камеры и индуктора соответственно, л/мин; ΔT_a , $\Delta T_{кв}$, $\Delta T_{инд}$ — нагрев воды, охлаждающей анод, разрядную камеру и индуктор соответственно, К.

Таблица 2

Энергетические характеристики установки

Q , кВт	Q_a , кВт	$Q_{кв}$, кВт	$Q_{инд}$, кВт	Q_k , кВт	Q_{η} , кВт	Q_p , кВт	η , %
35	13,5	1,7	1,8	21,5	19,7	18	51,4

Примечания. $Q = I_a \cdot V_a$ — мощность, подводимая к генераторной лампе, кВт; $Q_k = Q - Q_a$ — колебательная мощность, кВт; $Q_p = Q_k - Q_{инд}$ — мощность, излучаемая индуктором, кВт; $Q_p = Q_k - Q_{кв}$ — мощность плазменного факела, кВт; $\eta = \frac{Q_p}{Q}$ к. п. д. плазмохимической установки.

Мощность, вкладываемая в плазму, определялась экспериментально путем измерения потерь на участке от генераторной лампы до разрядной камеры. С этой целью измерялись расходы и нагрев воды на охлаждение анода, индуктора и разрядной камеры. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1. Потери мощности на аноде, в разрядной камере, на индукторе определялись из выражения $Q_{\text{п}} = c\rho V\Delta T$, где $Q_{\text{п}}$ — потери мощности, кВт; c — удельная теплоемкость воды, Дт/кг·К; ρ — плотность воды, кг/м³. Полученные энергетические характеристики представлены в табл. 2.

Среднемассовая температура плазмы рассчитывалась с использованием следующего выражения: $T_{\text{пл}} = 1,932 \cdot 10^4 \frac{Q_{\text{п}}}{V_{\text{г}} \cdot C_{\text{п}}^{\text{г}}} + 273$, где $V_{\text{г}}$ — расход рабочего газа, м³/г; $C_{\text{п}}^{\text{г}}$ — молярная теплоемкость рабочего газа, кал/моль·град. Для наших экспериментов $T = 6350$ К. При такой температуре плазмы в разрядной камере создается определенный температурный запас, который необходим, чтобы температура в реакционной камере составляла не менее 3000—4000 К, что соответствует значениям наших термодинамических расчетов [10, 11].

После включения систем водоохлаждения и прогрева генераторной лампы в разрядную камеру подавался плазмообразующий газ аргон и производился «поджиг» плазмы, который сопровождался звуковым эффектом. Обычно при выходе установки на устойчивый режим горения плазмы происходило ослабление звука. Затем в плазмохимический реактор осуществлялась подача реагентов — водных растворов хлоридов в виде аэрозолей. В данной работе использовались только максимально возможные концентрации водных растворов: 63,5 % раствор VCl_3 , 31,5 % — AlCl_3 . Образующийся твердый продукт (окислы) в виде порошка оседал на стенках реакционной камеры, форсунок, сборника и на фильтре. Синтез продолжался 10—40 мин.

Окислы алюминия и иттрия, полученные в виде полидисперсных порошков, после извлечения из плазмохимического реактора подвергались сушке при 100°C. Затем производился рентгенофазовый и химический анализы продукта. Нам не удалось получить образцы алюмоиттриевого граната в порошкообразном виде. Продукт плазмохимического синтеза представлял собой пленки и агломераты.

Наиболее характерные результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Таблица 3
Результаты экспериментов по синтезу окислов

Реагент	Время работы установки, мин	Расход реагентов, мл/с	Выход продукта, г
31,5% AlCl_3	12	5	9
63,5% YCl_3	15	6	25
31,5% $\text{AlCl}_3 + 63,5\% \text{YCl}_3$	30	~5	~10

Химический анализ продуктов показал, что на плазмохимической установке получены порошки с содержанием 95 % окиси алюминия и 95,3 % окиси иттрия. Рентгенофазовый анализ на дифрактометре «ДРОИ-2.0» выявил содержание одной кристаллической фазы у обоих продуктов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 соответственно. В случае синтеза алюмоиттриевого граната имело место неполное превращение исходных веществ — смеси водных растворов хлоридов алюминия и иттрия. Наряду с алюмоиттриевым гранатом в продукте синтеза присутствовали также и другие соединения: AlY_2O_5 , $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$, $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, Fe_2O_3 , $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$.

Таким образом, для получения оксидов алюминия и иттрия нами определены режимы работы установки и ее характеристики, которые близки к оптимальным, а алюмоиттриевый грапат получен на плазмохимической установке в кристаллическом виде в смеси с другими соединениями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сахнев А. С. и др.—Электротермия, 1965, вып. 46, с. 10.
2. Девяткин И. И., Силина А. И., Цемко Н. И.—В сб.: Применение плазмотрона в спектроскопии. Фрунзе, 1970, с. 141.
3. Шепченко С. А., Павлов С. М.—В сб.: Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Новосибирск, 1971, с. 29.
4. Синайский Н. А.—В сб.: Низкотемпературная плазма в технологии неорганических веществ. Новосибирск, 1971, с. 33.
5. Сахаров Б. А., Лукьянычев Ю. А.—Цветные металлы, 1974, № 4, с. 43.
6. Марин К. Г., Любимов В. К., Федорова Д. Л.—В сб.: Плазмохимические реакции и процессы. М., 1977, с. 55.
7. Алексеев А. М. и др.—Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1978, т. 14, № 6, с. 1158.
8. Лекишев Н. П. и др. Получение ультрадисперсных порошков оксид алюминия в низкотемпературной плазме СВЧ-разряда. III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Тез. докл.—М., 1979, с. 38.
9. Скидан Б. С. и др. Спекание и свойства порошка Al_2O_3 , полученного плазменным методом. III Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Тез. докл.—М., 1979, с. 48.
10. Канторович И. И., Бабаевский А. Н., Вечер А. А., Марченков Е. И.—ИФЖ, 1979, т. 37, № 6, с. 1063.
11. Вечер А. А., Канторович И. И., Марченков Е. И., Бабаевский А. Н.—ИФЖ, 1981, т. 40, № 1, с. 143.

Поступила в редакцию
17.04.81.

Кафедра физической химии

УДК 541.11

П. П. ЖУК, А. А. ВЕЧЕР, В. В. САМОХВАТ

КИСЛОРОДНЫЕ ПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Кислородионпроводящие твердые электролиты являются перспективными материалами для создания высокотемпературных топливных элементов, кислородных датчиков и насосов. Наиболее полно освещены свойства кислородионных проводников на основе твердых растворов оксидов четырехвалентных металлов с оксидами металлов более низкой валентности [1—3]. Наличие в кристаллической решетке этих материалов относительно большого количества кислородионных вакансий для сохранения электронейтральности кристалла приводит к значительной ионной проводимости при высоких температурах [4, 5]. Применяющийся в большинстве практических устройств стабилизированный оксид циркония имеет очень низкое давление диссоциации ($< 10^{-25}$ Па при 1000 К) и применим до высоких температур (> 1600 К). Но его проводимость при температурах ниже 900 К не превышает $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а температура спекания весьма высока (> 2000 К). Кроме того, для электролитов на основе оксида циркония наблюдается явление «старения» и, следовательно, уменьшение его проводимости при длительной работе [6—9].

Все это и обусловило интерес к другим кислородионпроводящим твердым электролитам, лишенным этих недостатков. В последнее десятилетие достаточно полно исследованы физико-химические свойства как чистого оксида висмута, так и твердых растворов на его основе. Однако, за исключением краткого обзора Такахаси и Ивахара [10], в литературе отсутствует систематизация полученных данных.

В связи с интересом, вызванным перспективами использования твердых растворов на основе оксида висмута в качестве твердого электролита, а также электродного материала в гальванических ячейках, целью данной работы явилась систематизация данных по физико-химическим