

В. Т. Шмурадко¹ (✉), д. т. н. **Ф. И. Пантелеенко¹**, д. т. н. **О. П. Реут²**,
д. т. н. **Н. А. Руденская²**, **С. В. Григорьев¹**, **А. Ф. Пантелеенко¹**

¹ Белорусский национальный технический университет (БНТУ),
г. Минск, Республика Беларусь

² Филиал БНТУ «Институт повышения квалификации
и переподготовки кадров по новым направлениям развития техники,
технологии и экономики БНТУ», г. Минск, Республика Беларусь

УДК 666.3-1.017:539.51

ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА: МАТЕРИАЛЫ-ИЗДЕЛИЯ, ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Представлен анализ физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в керамическом материаловедении и технологии технической керамики при создании материалов-изделий различного технического назначения.

Ключевые слова: материалы-изделия, оксидные соединения, физико-химический процесс, структурная инженерия, материаловедение, техническая керамика, инновационное производство.

Создание инновационных конкурентоспособных производств на базе разрабатываемых материалов-изделий из технической керамики заданного качества, технического назначения, с планируемым уровнем свойств требует углубленной разработки и установления функциональных, причинно-следственных и коррелирующих связей между исходными (природными) и текущими (изменяющимися) техногенными характеристиками и свойствами перерабатываемых минеральных (сырьевых) и синтезируемых из них, например керамо-огнеупорных и других систем, с позиций материаловедческо-технологической программно-методической формулы «состав – структура – свойство» — «заданный материал-изделие» — «технология» — «инновационное производство». При этом в разрабатываемых материалах-изделиях реализуются необходимые природные и формируются на их основе заданные техногенные (кристаллографические / кристаллохимические) и другие уровни свойств с соответствующими им энергетическими связями, возникающими поэтапно, например при механохимическом (трибохимическом жидкостном помоле) и термодинамических (низко- и высокотемпературных)

воздействиях, вызывающих последующие (текущие) физико-химические и фазовые превращения в создаваемых материалах на соответствующих им (условных) энергетических ступенях «квантовой лестницы» [1] и, как следствие, на соответствующих им энерготехнологических стадиях структурной инженерии при создании заданных керамических систем (технологий – материалов-изделий – производств) [1–3].

Разработка, проектирование и синтез заданных материалов требует индивидуальных подходов и решений. Ниже представлен наиболее простой аналитический вариант методической блок-схемы получения материалов-изделий с заданным комплексом свойств. Он включает анализ режимов эксплуатации, механизмов разрушения существующих и прогнозирование планируемых свойств разрабатываемых материалов; соответствующий (комплексный) выбор исходных тугоплавких соединений (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , TiO_2 , CaO , SiO_2 , B_4C , BN , AlN , Si_3N_4 , AlB_2 , TiB_2 , AlB_{12} , TiB_{12} и др.); изучение физико-химических и структурных свойств исходных тугоплавких порошковых соединений; анализ равновесных фазовых диаграмм состояния двойных, тройных и других систем на уровне исходных и текущих термодинамических состояний (обрабатываемых) тугоплавких соединений и их физико-химических комплексов, получаемых и используемых при синтезе проектируемого материала; проведение экспериментально-теоретических исследований в рамках материаловедческой программно-методической формулы «состав – структура



В. Т. Шмурадко
E-mail: shvt1@tut.by

– свойство» — «проектируемый материал»; разработка процессов и механизмов структурной инженерии (принципов управления структурными и энергетическими уровнями) в материаловедении и технологиях синтезируемых материалов-изделий; проведение лабораторного тестирования и испытаний материалов-изделий в режиме эксплуатационных нагрузок; установление причинно-следственной и коррелирующей связи между уровнями и механизмами кристаллографического и кристаллохимического структурного синтеза и разрушения материалов; разработка и реализация физико-химических процессов, механизмов и их математических моделей, описывающих состояние исходных керамических систем на материаловедческих и технологических этапах их превращения в материалы-изделия с заданными уровнями свойств и механизмов их вероятного разрушения в режиме эксплуатации; применение компьютерного моделирования на всех этапах создания материалов-изделий и инновационных производств [3–5].

К основным технологическим приемам структурной инженерии и управления многоуровневыми физико-химическими свойствами создаваемых материалов относятся: переработка и очистка порошкового минерального сырья; классификация и квалифицированный выбор порошков по минеральному, фазовому и химическому составу; помол и разделение их на узкие фракции; создание фазовых и структурных шихтовых композиций на макро-, мезо-, микро- и наноразмерных уровнях; создание и применение ультрадисперсных добавок, легирующих и структурирующих керамический материал; механохимическая (трибохимическая), термодинамическая и другая обработка порошков, представляющая собой направленную структурную инженерию керамических систем и отвечающая наиболее эффективным материаловедческим приемам управления структурными и энергетическими уровнями перерабатываемых компонентов и синтезируемых на их основе конструкционных, функциональных и керамо-огнеупорных материалов; создание соответствующих технологических линий структурирования керамических масс и получения литевых шликеров и вяжущих для керамики, огнеупоров и керамобетонов, гранулированных пресс-порошковых систем с управляемой координационной упаковкой частиц в самих гранулах и их засыпках в технологическую оснастку; уплотнение и консолидация шихтовых смесей различными методами формования и прессования с применением статических, изостатических, гидростатических и импульсных способов нагружения; тепловая обработка и спекание материалов-изделий.

Изначально технологические процессы и механизмы получения заданных материалов-

изделий и их свойств создаются и оптимизируются на материаловедческой стадии разработки и исследования на уровне программной формулы «состав – структура – свойство» — «проектируемый материал» и продолжают при разработке и оптимизации керамических технологий путем превращения техногенного минерального сырья в материалы-изделия с требуемым комплексом свойств и эксплуатационных характеристик. Важными факторами в создании материалов-изделий из технической керамики являются гибкое управление их химическими и фазовыми составами, структурными уровнями на стадиях помола, формирования шихтовых составов, механохимической активации, гранулирования, прессования, тепловой обработки и спекания, а также постоянный системно-дифференцированный контроль и корректировка параметров и режимов технологических процессов и механизмов переработки минеральных (сырьевых) и получаемых при этом техногенных порошковых систем. Для этого необходим парк современного и эффективного научно-исследовательского и технологического оборудования, при помощи которого уже на лабораторном уровне создаются инновационные объекты: новые материалы-изделия – технологии – производство [2–9].

Для успешного и эффективного применения в керамических технологиях фундаментальных (аналитических), прикладных и практических научно-исследовательских потенциалов, накопленных в неорганическом и керамическом материаловедении, была сформирована и реализована с их применением структурная логистическая блок-схема системно-дифференцированного анализа проводимых научно-исследовательских работ (НИР) на уровне экспериментально-теоретической связи между разрабатываемой проблемной (программной) формулой «состав – структура – свойство» — «керамический материал» с материаловедческой позиции и разрабатываемым блоком «технология – материал-изделие – производство». Это минимизирует материальные и временные затраты, актуализирует подходы к выполнению НИОК(Т)Р, повышает эффективность и методическую гибкость выполняемых НИР [3, 5, 7].

Реализованные в работе диагностические методы, методики исследования и анализа создаваемых материалов как многоуровневых образований базируются на соответствующих физико-химических подходах: от классических методов химического анализа, оптической и электронной микроскопии до спектрального анализа в рентгеновском, оптическом и радиочастотном диапазонах, включая дифракционные методы рентгеноструктурного и рентгенофазового анализов. Такой методологический

подход к структурному анализу с широким спектром исследовательского и диагностического оборудования формирует объективную экспериментально-аналитическую картину поэтапного создания и изучения многоуровневых (иерархических) строений материалов-изделий и их свойств на всех энергетических ступенях разрабатываемых технологий.

Основными объектами исследования технологически создаваемых материалов являются многоуровневые структурные образования, представляющие собой элементы структурной иерархии: от атомарно-ионно-электронных и кристаллографических / кристаллохимических строений, точечных дефектов и дислокаций различных уровней до микроструктурных элементов: кристаллов, поликристаллов, кристаллитов в поликристаллах с блочной субструктурой, содержащих отдельные или упорядоченные линейные и двумерные дефекты, которые объединены большеугловыми границами зерен, а также микро-, мезо- и макроразмерные кристаллы / поликристаллы и, вероятно, возникающие образования — поры, трещины, ликвационные и сегрегационные неоднородности, технологические и другие дефекты [11, 12].

На материаловедческом этапе исследования использовали компьютерное моделирование, проектирование и прогнозирование состава, структуры и свойств создаваемых материалов, а также их диагностику и аттестацию. При разработке и исследовании материаловедческой и технологической структурной эволюции создаваемых сложноструктурированных керамооксидных и бескислородных керамических систем исходили из двух взаимосвязанных, но противоположных по сути процессов, отвечающих за механизмы структурообразования материалов и их разрушение. В основу процессов структурообразования положены соответствующие технологические механизмы: плавления и кристаллизации, массопереноса и конденсации, фазовых и структурных термодинамических и физико-химических превращений, деформации и формирования дислокаций, а также химические реакции, термодинамические и физико-химические процессы, направленные на образование новых сложноструктурированных керамических систем [1, 4, 5, 11, 12].

Противоположностью структурообразованию материалов-изделий являются процессы и механизмы их разрушения, реализующиеся под воздействием внешних энергетических полей. При формировании и накоплении последних в окружающей среде и материалах на определенных этапах протекают процессы их постепенной или адиабатической концентрации, приводящие к соответствующей деформации и деградации структур, частичному или полному разрушению материалов; причем продукты наиболее интен-

сивного (адиабатического) разрушения переходят на самую высокую энергетическую ступень «квантовой лестницы», образуя при этом смесь элементарных частиц. Примерно с таких позиций можно охарактеризовать три основных вида разрушения материалов: **механическое**, **химическое** и особенно **тепловое**. **Механическое разрушение** протекает при воздействии внешних механических сил; рассматривается и изучается с позиций физики твердого тела и механики сплошной среды как сложный многоуровневый процесс, включающий формирование дефектов в кристаллической решетке, эволюцию дефектов при их взаимодействии и переход в дислокации и дислокационные поля, а затем в микро- и макротрещины. **Химическое разрушение** протекает в газовых, жидких, твердых и комбинированных средах в присутствии корродиента и особенно под действием химических, электрических, электрохимических и других потенциалов, температуры и ряда других факторов. Теоретически в рамках физико-химических подходов химическое взаимодействие в системе материал – корродиент оценивают через термодинамический, энергетический, электрохимический критерии поверхностной энергии и смачиваемости материала корродиентом. Например, в металлургии от коррозии и эрозии разрушается около 2/3 огнеупоров. **Тепловое (термическое) разрушение** включает процессы и механизмы физико-химической и термодинамической (*тепловой*) деструкции материалов и их последующего термомеханического разрушения. Под действием термических напряжений (особенно при термоударе) разрушается около 1/3 огнеупоров [15].

Еще раз следует отметить важность применения компьютерного моделирования в анализе физико-химических процессов структурной инженерии в технологии формирования иерархических структур и их сравнительного модельного и эксплуатационного разрушения на соответствующих структурно-энергетических ступенях. На практике в области технической керамики такой подход удобен тем, что позволяет объективно изучать и решать материаловедческие и инженерно-технологические задачи консолидации и синтеза заданных материалов с учетом конкретных данных об их эксплуатационных механизмах разрушения на макро-, мезо-, микро- и ультрадисперсных уровнях, используя анализ механизмов поэтапного энергетического воздействия на керамическую систему и его структурные состояния [1–8].

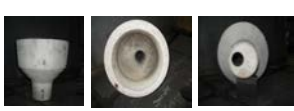
В структурной инженерии основными иерархическими уровнями при разработке и изучении материалов являются их ионно-электронные, атомарно-молекулярные кристаллохимические состояния, а также нано-, микро-, мезо- и макроразмерные уровни, их энергетические со-

стояния и уровни, реализуемые путем поэтапно-технологического уменьшения/увеличения подводимой к ним энергии, необходимой при соответствующем уменьшении/увеличении линейного масштаба создаваемых структур и соответствующих материалов-изделий. При движении по ступеням «квантовой лестницы» в одном из таких направлений происходит объединение атомов в молекулы, кристаллы, поликристаллы и более сложные гетерообразования; формируется многоуровневая структура реальных материалов. При этом структурная (энергетическая) устойчивость (например, прочность) таких материальных образований невысока и будет снижаться в сторону увеличения их линейных размеров и усложнения структуры объемных конфигураций, а при уменьшении — увеличиваться [1, 8, 12].

На технологических этапах создания эффективных керамических материалов кристаллы и сложно-структурированные поликристаллические образования, обладающие различной микро-, мезо- и макроструктурной энергетической устойчивостью, испытывают фазовые, структурные, полиморфные превращения при изменении их химических составов, воздействии газовых сред, температур и давлений. Общая структурная прочность в таких техногенных кристаллах, поликристаллах и материалах в целом определяется небольшой частью от их внутренних межатомных сил и связей, которые формируются через конфигурации электронных орбит самих атомов и соответствующие им энергетические типы химических связей — металлических, ионных, ковалентных, ионно-ковалентных, вандерваальсовых или гетеродесмических [10–12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С материаловедческих позиций в рамках программно-методической формулы «состав – структура – свойство» — «проектируемый материал» проведен анализ условий, процессов и механизмов разрушения (износа) и синтеза (получения) материалов-изделий из технической керамики (конструкционной, функциональной, огнеупорной). Разработана логистическая блок-схема системно-дифференцированного анализа и создания физико-химических процессов и механизмов структурной инженерии в материаловедении и технологии технической керамики, обеспечивающих последовательное превращение и перевод минерального и техногенного сырья в материалы-изделия раз-

Двухслойный стакан-дозатор ($ZrO_2 \cdot 2CHCl$–Al_2O_3) для МНЛЗ 	Керамический тигель с крышкой для литейных процессов драгметаллов 	Термостойкий керамический тигель для литья в стоматологии 	Огнеупорный одно- и двухслойный тигель (плавильно-литевое оборудование) 
Огнеупорная оснастка для производства упрочняющих металлических волокон из расплава 	Чехлы термпар для диагностики расплавов 	Теплозащитные экраны из керамики 	Керамический поддерживающий ролик (производство металлокорда) 
Футеровочные абразивно-износостойкие пластины 	Дюза керамическая для ринмеров подземной проходки грунтов 	Кольца керамические уплотнительные на основе ZrO_2 	Капиллярно-проницаемые диафрагмы на основе $ZrO_2 \cdot 2CHCl$, $\alpha-Al_2O_3$ 
Капиллярно-проницаемые одно- и многослойные керамические диафрагмы – твердые электролиты для электрохимической обработки водных сред ($ZrO_2 \cdot 2CHCl$, Al_2O_3 и др.) 	Керамические электроизоляторы (автоматическая сварка трубчатых металлов) 	Фильтрующие керамические элементы 	
Теплоизоляционные и огнезащитные материалы из термовспученного вермикулита 		Двухслойная огне-теплозащита из термовспученного вермикулита и огнеупорного бетона 	
Огнеупорные проницаемые диафрагмы ($ZrO_2 \cdot 2CHCl$, $\alpha-Al_2O_3$, MgO) 		Огнеупорная воронка из керамобетона для розлива расплава 	

Изделия из технической керамики

личного технического и функционального назначения. Некоторые из них показаны на рисунке: стаканы-дозаторы для МНЛЗ; тигли для плавления-литевых процессов; воронки для дозирования алюминий-магниевого и других расплавов; огнеупорнозащитные легковесные материалы на основе термовспученного вермикулита; чехлы для термодар и мониторинга температурных полей в расплавах при 1300–1800 °С; керамические уплотнительные кольца; дюзы для риммеров подземной проходки (без вскры-

тия) грунтов и последующих бетонирования каналов и прокладки кабельных коммуникаций; пористые капиллярно-проницаемые диафрагмы для электрохимических реакторов энергетической обработки и структурирования воды и водных растворов; фильтры различного технического назначения; термостойкие электроизоляторы для автоматической контактной сварки трубчатых биметаллов; поддерживающие ролики для производства металлокорда; сопла для песко- и дробеструйки и др. [2–9, 14].

Библиографический список

1. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии : энциклопедическое издание ; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. Т. 1. Кн. 1. — Киев : Наукова думка, 2008. — 1054 с.
2. **Роман, О. В.** Научно-практические подходы создания керамо-огнеупорных материалов и технологий / О. В. Роман, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2010. — № 9. — С. 17–27.
3. **Roman, O. V.** Scientific and practical approaches to creating ceramic refractory materials and technology / O. V. Roman, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 5. — P. 334–342.
3. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические процессы в материаловедении и технологиях износостойкой корундовой керамики: дюзы для риммеров подземной проходки грунтов / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, Н. А. Руденская // Новые огнеупоры. — 2016. — № 7. — С. 54–60.
4. **Shmuradko, V. T.** Physicochemical processes in wear-resistant corundum ceramic materials science and technology: nozzles for underground soil tunnelling rimmers / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut, N. A. Rudenskaya // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 4. — P. 378–383.
4. **Шмурадко, В. Т.** Особенности структурной инженерии в технологиях триботехнических материалов и изделий / В. Т. Шмурадко, М. О. Степкин // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 368, 369.
5. **Пантелеенко, Ф. И.** Физико-химические основы структурной инженерии термостойких электроизоляционных материалов / Ф. И. Пантелеенко, Е. Ф. Пантелеенко // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 372, 373.
6. **Шмурадко, В. Т.** Принципы создания термостойких электроизоляционных изделий для карьерных самосвалов БелАЗ ; тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (7–8 апреля 2016 г., Москва) / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, М. О. Степкин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 3. — С. 19, 20.
7. **Шмурадко, В. Т.** Физико-химические процессы и механизмы получения термостойких электроизоляторов для карьерных самосвалов БелАЗ / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 48–51.
8. **Shmuradko, V. T.** Physicochemical processes and mechanism for preparing Belaz quarry dumper truck heat-resistant electrical insulators / V. T. Shmuradko, F. I. Panteleenko, O. P. Reut [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2016. — Vol. 57, № 6. — P. 614–617.
8. **Шмурадко, В. Т.** Материаловедческие подходы в создании корундосодержащих огнеупоров / В. Т. Шмурадко, М. О. Степкин // Мат-лы 13-й Междунар. науч.-техн. конф. «Наука — образованию, производству, экономике». — Минск : БНТУ, 2015. — Т. 1. — С. 370, 371.
9. **Шмурадко, В. Т.** Материаловедческие принципы и технологические решения разработки, создания и применения износостойких корундовых материалов-изделий для механизмов подземной проходки грунтов и производства металлокорда / В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут [и др.] // Мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. «Новые технологии и материалы, автоматизация производства», г. Брест, 2–3 ноября 2016 г. — Брест : БрГТУ, 2016. — С. 109–111.
10. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринов. — М. : Наука, 1993. — 187 с.
11. **Баринов, С. М.** Прочность технической керамики / С. М. Баринов, В. Я. Шевченко. — М. : Наука, 1996. — 159 с.
12. Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии : энцикл. изд. ; под ред. Г. Г. Гнесина, В. В. Скорохода. Т. 2. Кн. 1. — Киев : Наукова думка, 2008. — 854 с.
13. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1990. — 272 с.
14. **Пантелеенко, Ф. И.** Особенности создания керамических материалов-изделий различного технического назначения / Ф. И. Пантелеенко, О. П. Реут, В. Т. Шмурадко [и др.] // Мат-лы 19-го междунар. симпоз. «Технологии. Оборудование. Качество». — Минск, 2016. — С. 90–93.
15. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М. : Металлургия, 1985. — 480 с.
16. **Замятин, С. Р.** Огнеупорные бетоны / С. Р. Замятин, А. К. Пургин, Л. Б. Хорошовин [и др.]. — М. : Металлургия, 1982. — 192 с. ■

Получено 03.10.18

© В. Т. Шмурадко, Ф. И. Пантелеенко,
О. П. Реут, Н. А. Руденская, С. В. Григорьев,
А. Ф. Пантелеенко, 2019 г.