



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

# ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах

Сырьевые материалы

Производство и оборудование

Теплотехника

Научные исследования и разработки

Экология

Экономика и рынок

11

НОЯБРЬ 2020

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор **КАЩЕЕВ И. Д.**  
Зам. главного редактора **АКСЕЛЬРОД Л. М.**

|                   |                   |                                    |
|-------------------|-------------------|------------------------------------|
| БЕЛЯКОВ А. В.     | ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А. | ANEZIRIS CHRISTOS G.<br>(ГЕРМАНИЯ) |
| БОРЗОВ Д. Н.      | ПИВИНСКИЙ Ю. Е.   | ANTONOVICH VALENTIN (ЛИТВА)        |
| ВЕРЕЩАГИН В. И.   | СОКОВ В. Н.       | EMAD M. M. EWAIS (ЕГИПЕТ)          |
| ВОРОНИНА О. Б.    | СОКОЛОВ В. А.     | GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)         |
| ГОРБАНЕНКО В. М.  | СОСКОВЕЦ О. Н.    | JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)            |
| ГОРОХОВСКИЙ А. М. | СТОЛИН А. М.      | MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)        |
| ДАВЫДОВ С. Я.     | СУВОРОВ С. А.     | PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)      |
| ДОРОГАНОВ В. А.   | ТАРАСОВСКИЙ В. П. | RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)          |
| ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.    | ФИЛОНОВ М. Р.     | SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)        |
| КУЗНЕЦОВ Д. В.    | ШЕВЧИК А. П.      | STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)            |
| ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.     | ШЕШУКОВ О. Ю.     | WOHRMEYER CHRISTOPH<br>(ГЕРМАНИЯ)  |
| ЛУКИН Е. С.       | ЮРКОВ А. Л.       |                                    |
| МОЖЖЕРИН В. А.    |                   |                                    |

Научные редакторы *Г. Г. Гаврик, Е. В. Костицына*  
Художник-дизайнер *Т. П. Кошкина*  
Компьютерная верстка *Т. П. Кошкиной*  
Корректор *Ю. И. Королёва*

Журнал зарегистрирован Федеральной службой  
по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций.  
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-65789 от 20.05.2016 г.

Адрес редакции:  
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)  
Тел.: (495) 955-01-82  
E-mail: [ogneupor@imet.ru](mailto:ogneupor@imet.ru), [ognemet@mis.ru](mailto:ognemet@mis.ru)



Статьи из журнала переводятся на английский язык и публикуются  
в журнале «Refractories and Industrial Ceramics»,  
издаваемом международным информационно-издательским  
консорциумом «Springer»

Отпечатано с готового оригинал-макета  
в ООО «Первая оперативная типография»  
115114, Москва, 2-й Кожевнический пер., д. 12, стр. 5  
Тел.: 8 (495) 604-41-54, 8 (495) 994-49-94

Журнал включен в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК России  
для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук,  
в Реферативный журнал и Базы данных ВИНТИ РАН, в каталог российских электронных периодических изданий.  
Журнал входит также в систему РИНЦ, а его переводная версия (Refractories and Industrial Ceramics) —  
в международные базы цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded) и Scopus.

Ответственность за достоверность информации в публикуемых  
материалах и рекламе несут авторы и рекламодатели.  
Мнение редакции не всегда совпадает с мнением авторов  
опубликованных материалов

Подписано в печать 30.11.20. Формат 60×84 1/8.  
Бумага мелованная.  
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,00.  
Заказ



## ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

## Обзорная статья

**Словиковский В. В., Гуляева А. В.** Эффективная коррозионно-эрозионно-стойкая футеровка вращающихся печей.....3

## ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

**Барский Е. М.** Равноизвлекаемость различных классов крупности в процессах гравитационной сепарации.....11

## НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

**Пивинский Ю. Е., Скуратов М. А., Дороганов В. А., Дороганов Е. А.** Керамические вяжущие суспензии композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  и керамобетоны на их основе.....16

**Бажин В. Ю., Глазьев М. В.** Комбинированные огнеупорные материалы с добавкой техногенных отходов для металлургических агрегатов.....21

**Беляев И. М., Истомин П. В., Истомина Е. И., Лысенков А. С., Ким К. А.** Получение и свойства керамики на основе карбида тантала, модифицированного газом SiO.....27

**Болгару К. А., Верещагин В. И., Регер А. А., Скворцова Л. Н.** Синтез сialона и нитридных фаз на основе ферросиликоалюминия с добавками маршалита в режиме горения...34

**Порозова С. Е., Рогожников А. Г., Шоков В. О., Поздеева Т. Ю.** Оптимизация условий получения нанопорошков диоксида циркония по золь-гель методу...38

**Перевислов С. Н.** Определение ТКЛР материалов на основе карбида кремния.....44

**Канапинов М. С., Кашкаров Г. М., Новоселова Т. В., Тубалов Н. П., Толмачёва Л. В.** Влияние компонентов шихты на физико-механические свойства пористых проницаемых металлокерамических материалов.....51

**Сулейманов С. Х., Бабашов В. Г., Джанклич М. У., Дыскин В. Г., Дасковский М. И., Скрипачев С. Ю., Кулагина Н. А., Арушанов Г. М.** Поведение теплозащитного материала на основе волокон  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  при воздействии концентрированного потока солнечной энергии...55

**Соков В. Н.** Интенсификация пенотехнологии энергией электрогидротеплосилового поля. Часть 4. Этапы и параметры активации пеномасс полем внутреннего воздействия совокупных параметров на формирование структуры сырца.....60

**Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А.** Взаимосвязь профиля рабочей поверхности алмазного круга с качеством шлифованной поверхности  $Al_2O_3-TiC$ -керамики...64.

**Abstracts**.....71

## REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

## Review article

**Slovikovsky V. V., Gulyaeva A. V.** Effective corrosive-erosive-resistant lining of rotary kilns.....3

## MANUFACTURING AND EQUIPMENT

**Barsky E. M.** Equal extractability of various size classes in gravity separation processes.....11

## SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

**Pivinskii Yu. E., Skuratov M. A., Doroganov V. A., Doroganov E. A.** Ceramic binding suspensions composite composition in the  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  system and ceramic concrete based on them.....16

**Bazhin V. Yu., Glaz'ev M. V.** Combined refractory materials with the addition of technogenic waste for metallurgical devices.....21

**Belyaev I. M., Istomin P. V., Istomina E. I., Lysenkov A. S., Kim K. A.** Preparation and properties of ceramics based on tantalum carbide modified by SiO gas.....27

**Bolgaru K. A., Vereshchagin V. I., Reger A. A., Skvortsova L. N.** Combustion synthesis of sialon and nitride phases on the basis of ferrosilicoaluminum with marshalite additives...34

**Porozova S. E., Rogozhnikov A. G., Shokov V. O., Pozdeeva T. Yu.** Optimization of production conditions by the sol-gel method of zirconium dioxide nanopowders.....38

**Perevislov S. N.** Determination of the temperature coefficient of linear expansion of materials based on silicon carbide...44

**Kanapinov M. S., Kashkarov G. M., Novoselova T. V., Tubalov N. P., Tolmacheva L. V.** Effect of charge components on the physical and mechanical properties of porous permeable metal-ceramic materials.....51

**Suleimanov S. Kh., Babashov V. G., Dzhanklich M. U., Dyskin V. G., Daskovskii M. I., Skripachev S. Yu., Kulagina N. A., Arushanov G. M.** Research of  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  fibers based heat protective materials behavior of based under the effect of concentrated solar energy flux...55

**Sokov V. N.** Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermal power field. Part 4. Stages and parameters of foam mass activation by the field of internal influence of aggregate parameters on the formation of the structure of the raw material.....60

**Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A.** Correlation between the profile of the working surface of the diamond wheel and the quality of the ground surface of  $Al_2O_3-TiC$ -ceramics...64

**Abstracts**.....71

УДК 66.041.49.043.1.017:620.193.4

**ЭФФЕКТИВНАЯ КОРРОЗИОННО-ЭРОЗИОННО-СТОЙКАЯ  
ФУТЕРОВКА ВРАЩАЮЩИХСЯ ПЕЧЕЙ**

Проанализированы условия службы футеровки вельц-печей Челябинского электролитного цинкового завода, Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината и выявлены основные причины износа огнеупоров. Преобладающим механизмом износа огнеупоров в вельц-печах является химическое взаимодействие огнеупоров с компонентами шихты и последующий абразивный износ. Установлено, что для условий службы в футеровке вельц-печей наиболее стойкими являются ПХПП- и ХПТ-огнеупоры. Для увеличения стойкости футеровки огнеупоры были пропитаны каменноугольным пеком. Изготовлена их опытная партия, которая была испытана в кладке вельц-печи. Разработаны высокотемпературный клей для футеровки вельц-печей ряда комбинатов цветной металлургии, а также кладочный раствор, позволяющий получить по всей футеровке керамический шов с улучшенными физико-химическими показателями. Исследованы форма, оптимальные размеры, конструкция керамических изделий и схемы кладки на их основе. Схемы кладки испытаны в вельц-печах на ряде предприятий черной и цветной металлургии.

**Ключевые слова:** скалывание огнеупорных изделий, термические напряжения, хромитопериклазовые термостойкие огнеупоры, огнеупоры на основе периклазохромитовых плавяных зёрен, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), кладочный раствор.

**Ц**ели настоящей работы: ликвидация аварийных ситуаций, которые обуславливают образование настывей, возникающих при пропитке огнеупорных изделий реагентами шихты; исследование огнеупоров с минимальной пропиткой реагентами плавки; повышение стойкости футеровки вельц-печей большого диаметра.

Наиболее изнашиваемой футеровкой вращающихся печей является футеровка вельц-печей из-за жестких условий эксплуатации: высокой температуры (1400–1500 °C), агрессивности шихты (большое количество FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Pb, Zn и др.), низкой вязкости жидкого расплава, присутствия газообразной фазы Pb, Zn; в реакционной зоне при работе печи присутствует жидкая фаза. Поэтому применение футеровки, удовлетворительно работающей во вращающихся цементных печах, как показала практика, в вельц-печах нецелесообразно. В вельц-печах необходимо применять огнеупорные изделия металлургических марок ПХС, ХПТ, ПХП и др.

Футеровка любой вельц-печи является наиболее ответственной частью ее конструкции. От качества футеровки зависят продолжительность

кампании и основные технико-экономические показатели передела. Так, в настоящее время длительность кампании составляет от 1 до 3 мес, вследствие чего требуется проведение частых ремонтов с применением большого количества дорогостоящих огнеупорных материалов и ручного труда каменщиков высшей квалификации.

В Российской Федерации в основном используют печи размерами 3,6×50 м (большие) и 2,5×41 м (малые). Корпус печи, как правило, поддерживается двумя или тремя роликовыми опорами. За рубежом эксплуатируются различные типы вельц-печей. Так, в Болгарии используют двухопорные печи размерами 2,5×41 м, в Польше на металлургическом заводе в Мясечке-Шленском — пятиопорные вельц-печи диаметром 4,2 и длиной 95 м, на заводах в Болеславе — длиной 40 и диаметром 3 м. Фирма KHD Humboldt Wedag построила в Замбии вельц-комплекс по извлечению цинка и свинца из отвальных пород. В комплекс входят две вращающиеся печи длиной 75 и диаметром 4,5 м и одна печь размерами 3,2×40 м. Самые малые печи в Японии: их длина 30–38, диаметр 2,0–2,5 м.

Из практики работы крупногабаритных вельц-печей известно, что длительность кампании зависит от многих факторов. Основные из них: переменная влажность и непостоянство состава исходного материала, агрессивность среды, непостоянство технологического режима, стойкость огнеупоров. Установлено, что стой-

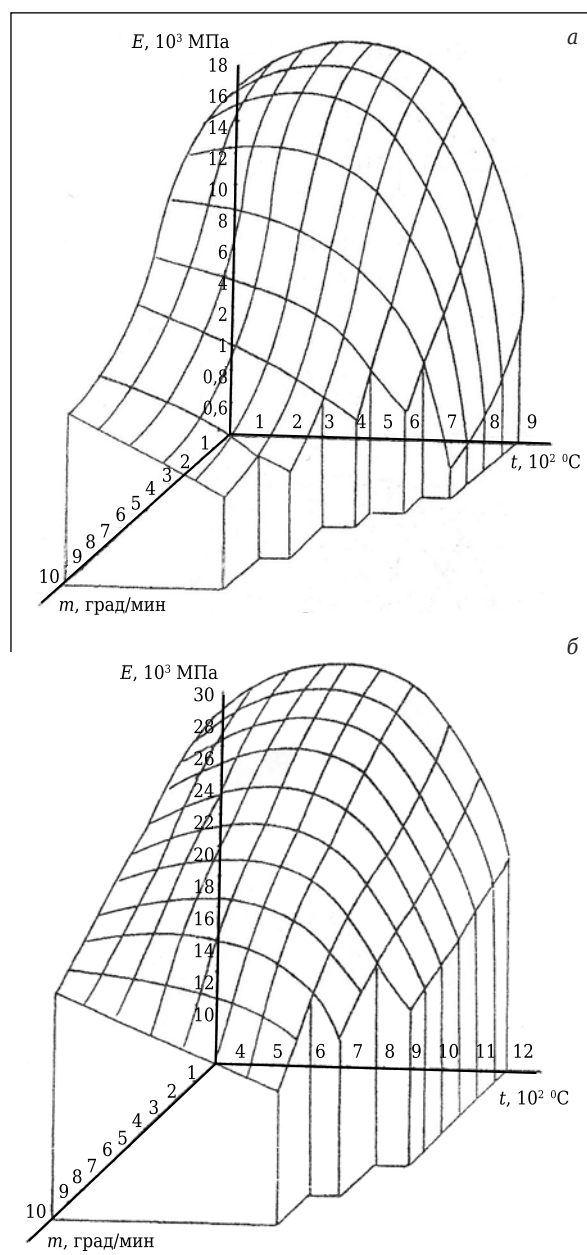


А. В. Гуляева  
E-mail: a.gulyaewa2012@yandex.ru

кость футеровки двухпорных печей ниже, чем трехпорных. Это объясняется наличием изгибающих моментов, которые у двухпорных печей в несколько раз меньше, чем на крайних опорах трехпорной печи. Искривление геометрической оси печи вызывает действие циклических нагрузок на футеровку и ее разрушение.

Основными причинами малой стойкости футеровки вельц-печей являются:

- коррозионный износ в результате химического взаимодействия реагентов шихты с огнеупорными материалами в процессе эксплуатации;
- абразивный износ, вызываемый большим количеством перерабатываемой шихты;



**Рис. 1.** Изменения модуля упругости  $E$  хромомагнезитового (а) и периклазохромитового (б) огнеупора в зависимости от его температуры испытания  $t$  и скорости нагрева  $m$

– разрушение рабочего слоя футеровки из-за его небольшой толщины (230 мм) и, как следствие, малый клин изделий (3–4 мм), в результате чего огнеупорное изделие выпадает из кладки всего на 30–40 %;

– истирание теплоизоляционного шамотного слоя футеровки вследствие его проворачивания относительно рабочего слоя и корпуса печи из-за высокой массы кладки, а также сравнительно небольшой механической прочности шамотных изделий;

– сколы огнеупорных изделий из-за разновременных тепловых нагрузок и высокой скорости разогрева и охлаждения кладки, а также возникновения зональности огнеупорных изделий вследствие пропитки их реагентами расплава шихты на глубину до 150 мм. На границе зон огнеупора образуются трещины, располагающиеся параллельно рабочей поверхности кладки из-за неодинакового ТКЛР в разных зонах огнеупора;

– образование в реакционной зоне настелей массой до 1500 кг вследствие пропитки футеровки легкоплавкими составляющими шихты с последующим отрывом настелей от кладки, что приводит к разрушению выходной части печи, а иногда к обрыву загрузочных пересыпных устройств;

– использование кислорода в горелочных устройствах.

Для увеличения стойкости футеровки необходимо было изучить поведение разных высокопрочных огнеупорных изделий применительно к условиям службы во вращающихся печах, разработать составы и технологии изготовления специальных огнеупоров для вельц-печей, а также подобрать разные сочетания огнеупоров для футеровки и создать конструкцию кладки для вельц-печей. Были изучены свойства ряда огнеупоров, которые являются основополагающими при эксплуатации футеровки вращающихся печей.

На термомеханические свойства огнеупорных материалов в диапазоне 20–1300 °С существенно влияют состав огнеупора, его структура и скорость нагрева (рис. 1). Модуль упругости огнеупоров на основе плавленного зернистого материала резко повышен (в 1,5–2,0 раза) по сравнению с этим показателем спеченных огнеупоров аналогичного состава. Это указывает на возможность низкой термостойкости в процессе службы огнеупоров на основе плавленного материала (типа ПХП модификаций ПХПП, ПХПУ).

Установлена зависимость деформации огнеупоров магнезиального состава от напряжения до и после службы печи (рис. 2). Анализ показывает, что участки огнеупоров, пропитанные реагентами плавки, при температурах ниже 800 °С превращаются в жесткий монолит с улучшенными упруго-механическими свойствами. Было выявлено также, что при одностороннем воздействии температуры на огнеупорные изделия образующийся градиент температур вызывает темпера-

турные напряжения в изделии. Зона наибольшей микротрещиноватости изделия расположена от рабочей поверхности на расстоянии  $1/3$ – $1/5$  его длины. Чем выше скорость нагрева изделия, тем больше изменения его сплошности (рис. 3).

Авторы настоящей статьи исследовали шлакоустойчивость и абразивность разных видов огнеупорных изделий в широком диапазоне температур (табл. 1). Установлено, что наилучшими свойствами по отношению к продуктам переработки в вельц-печах обладают периклазохромитовые изделия на основе плавленного материала с повышенным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (до 25 %). Огнеупоры разработаны при проведении работы на комбинате «Магнезит». Плавку периклазохромита проводили по специальному режиму с использованием специальных добавок ( $\text{MgCO}_3$  вместо  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др.) для повышения в зерне содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 25 % вместо 16–18 % [1]. Повышенное содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  увеличивает термостойкость изделий ПХПП до 7–8 теплосмен, что очень существенно при эксплуатации в вельц-печах, в которых образуется значительный температурный перепад при каждом повороте печи. Кроме того, снижается пропитка футеровки реагентами плавки от 100–150 мм для изделий ПХС до 5–6 мм для изделий ПХПП, что исключает образование настелей.

На комбинате «Магнезит» была выпущена промышленная партия магнезиальных изделий (600 т), которые использовали для футеровки печей Ванюкова (плавка в жидкой ванне) и вельц-печей Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. По стойкости изделия можно расположить в следующем порядке: ПХПП–ХПТ–

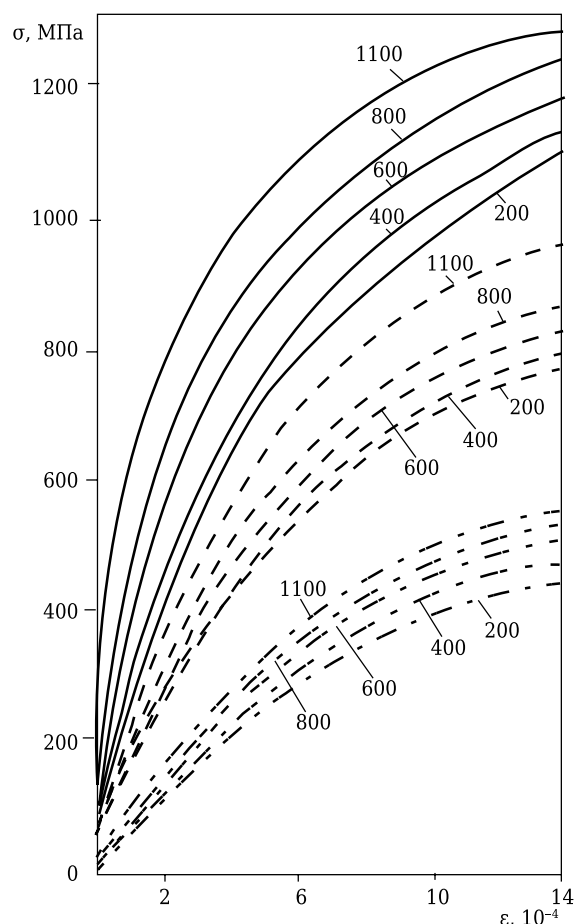


Рис. 2. Зависимость напряжение  $\sigma$  – деформация  $\varepsilon$  в огнеупоре ПХС до и после службы в вельц-печах при разных температурах (указаны на кривых, °C): - - - - - огнеупор до службы; - - - - - наименее измененная зона — рабочая и переходная зоны

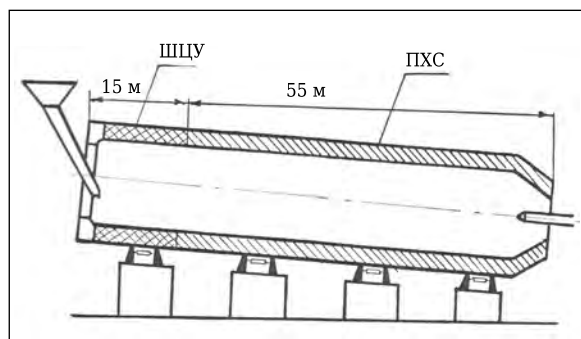


Рис. 3. Изменение сплошности структуры хромомагнезитового огнеупора при разных скоростях его нагрева и толщине защитного слоя при температуре службы 1200 °C

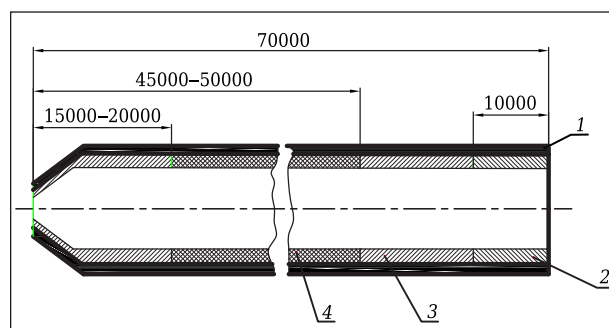
Таблица 1. Свойства огнеупорных изделий

| Изделие | Открытая пористость, % | Предел прочности при сжатии, МПа | Термостойкость от 1300 °C, водяные теплосмены | ТКЛР $\alpha_{\text{ср}}$ , $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ | Модуль упругости $E$ , $10^3 \text{ МПа}$ | Износостойчивость, г/см <sup>2</sup> | Скорость износа $v$ , $10^{-2} \text{ м/ч}$ |
|---------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| ХП      | 20–23                  | 25–26                            | 3–5                                           | 6,9                                                                | 19,3                                      | 0,36–0,68                            | 0,029                                       |
| МХП     | 21–22                  | 28–29                            | 3–5                                           | 8,9                                                                | 17,2                                      | 0,38–0,51                            | 0,015                                       |
| ПХС     | 16–20                  | 30–34                            | 4–6                                           | 9,5                                                                | 12,5                                      | 0,40–0,90                            | 0,012                                       |
| ХПС     | 18–20                  | 25–30                            | 6–8                                           | 9,1                                                                | 14,6                                      | 0,20–0,29                            | 0,011                                       |
| ПХСС    | 14–15                  | 39–42                            | 3–4                                           | 10,0                                                               | 11,4                                      | 0,18–0,20                            | 0,010                                       |
| МПМ     | 14–17                  | 50–60                            | 1–3                                           | 12,1                                                               | 46,2                                      | 0,44–0,48                            | 0,031                                       |

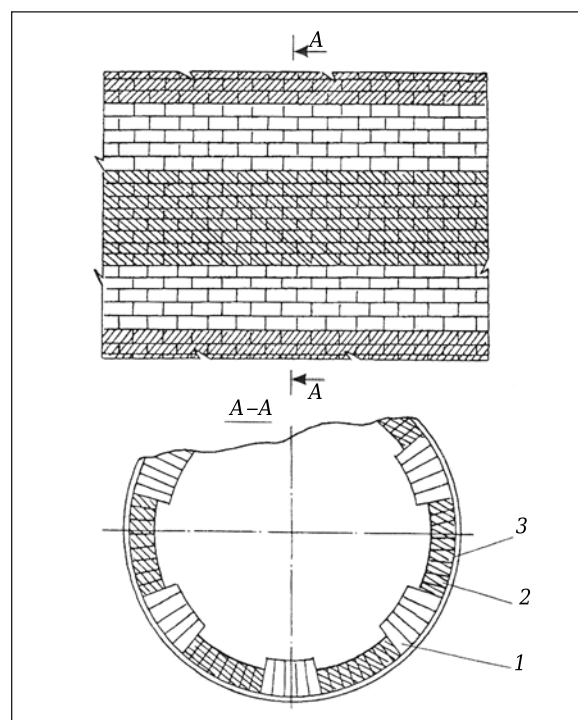




**Рис. 4.** Однослойная футеровка вельц-печи большого диаметра: ШЦУ — шамотное изделие для цементной промышленности уплотненное; ПХС — периклазохромитовое сводовое изделие



**Рис. 5.** Футеровка вельц-печи на основе плавленных и спеченных огнеупоров: 1 — кожух; 2 — изделия ШЦУ-19; 3 — изделия ПХС; 4 — изделия ПХПП



**Рис. 6.** Футеровка вращающейся печи (шлицевая): 1 — участок из периклазохромитовых на основе плавленного зерна огнеупоров ПХП (периклазохромитовые плавленные) толщиной 300 мм; 2 — участок из хромитопериклазовых термостойких огнеупоров ХПТ толщиной 230 мм; 3 — кожух печи

ПХС-МХС-ХП-МПМ. Наибольшей устойчивостью к продуктам переработки в вельц-печах обладают периклазохромитовые изделия на основе плавленного материала (ПХПП, ПХПУ).

Проведенные исследования позволили разработать ряд усовершенствованных схем футеровки вращающихся печей с использованием высокоэффективных огнеупорных материалов; применение однослойной футеровки взамен двухслойной обеспечивает их повышенную строительную и эксплуатационную стойкость. Так, для увеличения стойкости футеровки была разработана схема однослойной кладки из периклазохромитовых спеченных огнеупоров ПХС взамен традиционной двухслойной из магнезиохромитовых МХЦ и шамотных ШЦУ (рис. 4) [2]. Основные преимущества предлагаемой кладки: отсутствие механически слабого теплоизоляционного шамотного слоя, повышенная строительная прочность футеровки, снижение массы кладки (на 15–20 %), сокращение времени на проведение кладочных работ (на 10–15 %). Замена огнеупоров МХЦ на более высокостойкие ПХС увеличивает химическую стойкость кладки. В результате проведенных мероприятий стойкость футеровки вращающихся вельц-печей Ленинского полиметаллического комбината повысилась на 30–40 % [2].

К недостаткам разработанной футеровки можно отнести повышенную температуру кожуха печей (до 350 °С) и образование настывей из обжигаемого материала. Для устранения недостатков была разработана «шлицевая» однослойная кладка (рис. 5). Сущность этой кладки состоит в том, что различные по толщине участки футеровки вследствие неодинаковой теплопроводности обладают разной способностью наращивать гарнисаж. Резко уменьшаются сколы футеровки за счет шлицев, обеспечивающих разрыв рабочей поверхности футеровки в самых опасных участках (на расстоянии 1/3–1/5 длины огнеупорного изделия), что резко снижает термонапряжения в кладке при эксплуатации печи (см. рис. 5) [3], особенно при применении огнеупоров ПХПП.

Для ликвидации настывей и повышения стойкости футеровки вращающихся вельц-печей была разработана схема кладки, в которой предусматривается использование огнеупоров, разных по химическому и минеральному составу, структуре, упруго-механическим свойствам, таких как спеченные ПХС, ХПТ и плавленозернистые периклазохромитового состава ПХПП с разной способностью наращивать и удерживать настывеобразование (рис. 6). У огнеупоров ПХПП размер плавленных зерен 800–950 мкм, в то время как размер зерен спеченных огнеупоров ПХС и ХПТ 6–50 мкм. Повышенное количество прямых связей (до 70 %) и пониженное содержание силикатов в тонкомолотой части (7 %  $\text{SiO}_2$ , 2 %  $\text{CaO}$ ) в сочетании с низкой пористостью

изделия резко уменьшают смачиваемость огнеупоров ПХПП. Пропитка их реагентами плавки не превышает 6 мм, в то время как спеченные огнеупоры ПХС и ХПТ пропитываются на глубину до 150 мм. В результате при использовании огнеупоров ПХПП уменьшается количество настелей и повышается химическая стойкость футеровки [4]; она увеличивается на 25–30 %.

Разработанные схемы кладки были испытаны и внедрены на Лениногорском полиметаллическом, Усть-Каменогорском свинцово-цинковом и Алмалыкском горно-металлургическом комбинатах и на Челябинском электроцинковом заводе. Стойкость футеровки вельц-печей увеличилась при этом в 1,5–1,8 раза; достигнут значительный экономический эффект. Динамика срока службы футеровки вращающихся печей Лениногорского полиметаллического комбината приведена ниже:

| Срок службы футеровки, сут | Тип кладки и применяемые огнеупорные изделия                                                                                                                   |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 30–40.....                 | Двухслойная футеровка с шамотным теплоизоляционным слоем толщиной 120 мм и магнезитохромитовым огнеупором МХЦ в рабочем слое толщиной 230 мм (базовый вариант) |
| 94–97.....                 | Однослойная футеровка толщиной 300 мм из огнеупоров ПХС                                                                                                        |
| 104–110.....               | Однослойная футеровка толщиной 230–300 мм из огнеупоров ПХС по схеме «шлицевой» кладки                                                                         |
| 118–120.....               | «Шлицевая» однослойная кладка толщиной 300–380 мм из огнеупоров ХПТ и ПХПП по участкам футеровки                                                               |

В числе ряда мероприятий для повышения конструкционной прочности футеровки вельц-печей был разработан и испытан огнеупорный клей с высокими показателями эксплуатационных свойств [9]. Применение клея уменьшает температурные напряжения в кладке (рис. 7).

Были исследованы свойства изделий магnezального состава в широком диапазоне. Наиболее стойкими признаны огнеупоры ПХПП и ХПТ. Разработана также комбинированная схема кладки (ленточная) с использованием высокостойких огнеупоров и огнеупорного клея (рис. 8). Такая конструкция кладки позволяет увеличить стойкость футеровки за счет создания каркаса из высокостойких огнеупоров ПХПП.

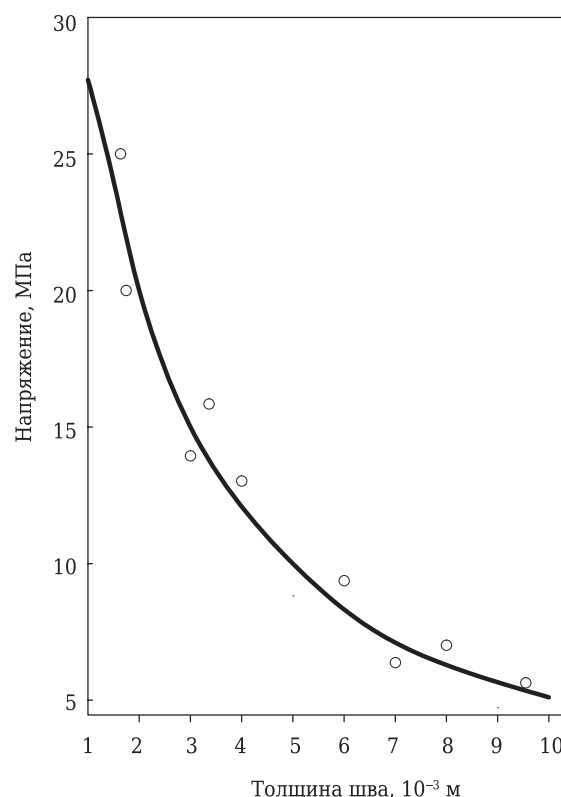


Рис. 7. Зависимость температурных напряжений, возникающих в огнеупорной кладке, от толщины шва

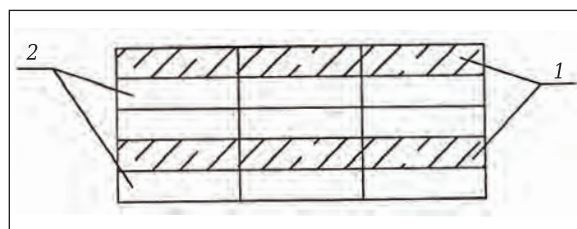


Рис. 8. Схема «ленточной» кладки футеровки вельц-печи: 1 — огнеупоры ХПТ; 2 — огнеупоры ПХПП

В реакционной зоне вельц-печей предложено испытать огнеупоры, пропитанные каменноугольным пеком. Такие огнеупоры обладают улучшенными физико-химическими показателями из-за присутствия углеродной составляющей (табл. 2). Пропитанные пеком огнеупоры имеют высокую стойкость к коррозии шлаками и абразивному износу, повышенную термостойкость,

Таблица 2. Свойства\* периклазохромитовых огнеупоров, пропитанных каменноугольным пеком

| Номер образца | Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> | Открытая пористость, % | Предел прочности при сжатии, МПа | Термостойкость от 1300 °С, водяные теплосмены |
|---------------|----------------------------------------|------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1             | 3,08                                   | 2,69                   | 106,8                            | 10                                            |
| 2             | 3,08                                   | 2,75                   | 76,2                             | 9                                             |
| 3             | 3,09                                   | 2,63                   | 68,1                             | 8                                             |
| 4             | 3,10                                   | 2,35                   | 116,8                            | 8                                             |
| Среднее       | 3,09                                   | 2,65                   | 91,9                             | 9                                             |

\* Шлакоустойчивость 1,96 %.



обуславливающую прочность огнеупоров при периодическом режиме работы.

Стойкость к коррозии обеспечивается несмачиваемостью углерода шлаками, поэтому добавка углерода уменьшает зону пропитки огнеупоров шлаками и, следовательно, замедляет процесс коррозии. Абразивная стойкость обеспечивается благодаря фрикционным свойствам графита. Для заполнения швов кладки была разработана огнеупорная масса, содержащая хромитовую руду, железную окалину, алюминий, сульфат магния и воду. Масса, разработанная для получения кладочного раствора методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), обеспечивает равномерную прочность по всему объему футеровки за счет повышения стабильности физико-химических процессов и взаимодействия со швами футеровки в процессе ее горения при сохранении температуры нагрева 300–450 °С [8]. Разработанный кладочный раствор был испытан в вельц-печах. Шов получался керамическим от рабочей поверхности до кожуха печи, а в шве, выполненном из традиционных огнеупорных материалов, керамическая часть составляла 20–30 % от длины шва.

Кладочный раствор, полученный по СВС-технологии, обладает высокими термостойкостью, шлакоустойчивостью, абразивостойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами. СВС проводят на этапах разогрева [8]. Линейная скорость синтеза 2–3 мм/с; футеровка начинает проявлять требуемые свойства через 1–5 мин. Синтезированный СВС-материал кладочного шва имеет огнеупорность 1850–2100 °С, предел прочности при сжатии 50–60 МПа. СВС-материалы в качестве кладочного раствора успешно прошли испытания в вельц-печах Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината.

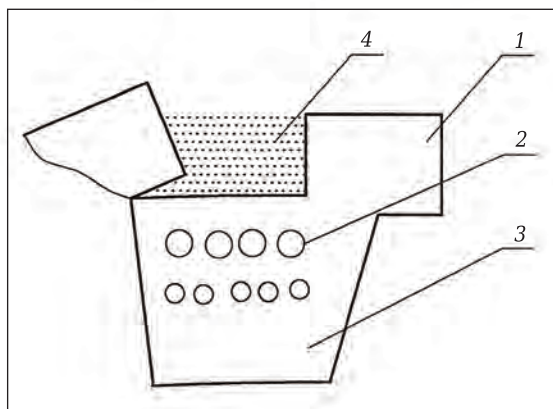
Основная причина малой стойкости футеровки вельц-печей — образование в реакционной зоне настелей массой до 1500 кг вследствие пропитки футеровки легкоплавкими составляющими шихты с последующим отрывом настелей от кладки. Это приводит к разрушению выходной части печи, а иногда к обрыву грузочных пересыпных устройств. Для увеличения стойкости футеровки необходимо было изучить поведение разных высокостойких огнеупорных изделий применительно к условиям службы во вращающихся печах, разработать составы и технологии изготовления специальных огнеупоров для вельц-печей, а также подобрать сочетания огнеупоров для футеровки и создать конструкции кладки для вельц-печей разных размеров.

Перспективными для уменьшения образования настелей являются огнеупоры ПХПП, обладающие меньшей (в основном закрытой) пористостью и более высокой коррозионной

стойкостью [6, 7], чем традиционные спеченные огнеупоры ПХС. В первую очередь настелеобразование происходит в наиболее горячей подзоне реакционной зоны печи — от 15 до 50 м ввиду появления жидкой фазы. На этом участке следует устанавливать огнеупоры ПХПП, обладающие меньшей смачиваемостью и повышенной шлакоустойчивостью к реагентам плавки. В результате происходит уменьшение объема настелей или они вообще не образуются. Такие свойства огнеупоров ПХПП обусловлены присутствием крупнокристаллических плавленных зерен в связке, размеры которых достигают 800–950 мкм, повышенным количеством прямых связей между зернами, число которых достигает 70 %, и пониженным содержанием силикатов в тонкомолотой составляющей ( $\text{SiO}_2$  до 15 %,  $\text{CaO}$  до 2 %). В спеченных огнеупорах ПХС размеры зерна достигают лишь 50–80 мкм, количество силикатов составляет 5–10 % [8, 9].

По границе переходной и наименее измененной зон при службе происходит скалывание из-за разных ТКЛР пропитанного и непропитанного огнеупоров. Скалывание огнеупоров приводит к возникновению настелеобразования; чем больше толщина пропитанного слоя, тем интенсивнее настелеобразование и больше масса отслаивающейся «крицы». Так, толщина переходной и рабочей зон спеченных огнеупоров ПХС 50–80 мм, тогда как у огнеупоров ПХПП она колеблется от 2 до 8 мм. Стоимость огнеупоров ПХПП выше, чем огнеупоров ПХС, в 3–3,5 раза. Поэтому рационально выполнять футеровку реакционной зоны комбинированной из огнеупоров ПХПП и ПХС. Испытания показали, что при применении такой схемы футеровки в процессе работы вельц-печей настели не образуются, уменьшается абразивный износ футеровки, снижается температура корпуса печей, что уменьшает энергозатраты на вельц-процесс на 10–15 %.

Была разработана также конструкция специального изделия (рис. 9), позволяющая за счет рассчитанной формы снизить термические напряжения в футеровке. Специальный зацеп на изделии резко уменьшает вероятность его выпадения из окатов во время эксплуатации печи, исключает использование металлических пластин при кладке. Поскольку в одном изделии сосуществуют рабочий и теплоизоляционный слои, резко снижаются теплотери через кладку. Теплоизоляционный слой состоит из огнеупорного материала и искусственных пор, которые образуются при прессовании изделий, что уменьшает потери тепла через футеровку. При разработке конструкции изделия учитывали распределение термонапряжений по его сечению при температуре службы, затем рассчитывали оптимальные размеры, количество и размер искусственных пор для уменьшения



**Рис. 9.** Специальные огнеупорные изделия: 1 — зацеп; 2 — искусственные поры; 3 — рабочая зона огнеупорного изделия; 4 — теплоизоляционная засыпка из волокнистого материала (каолиновая вата, асбестовое волокно и др.)

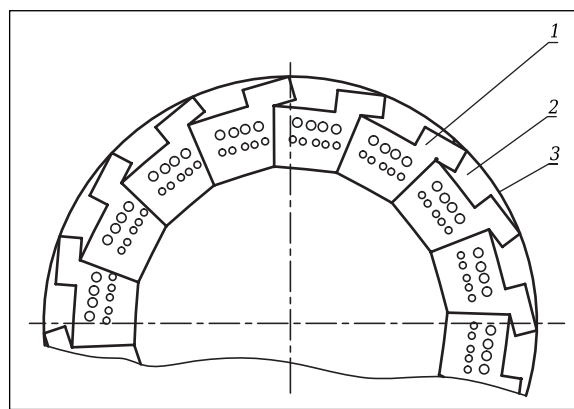
теплопроводности изделия без потери необходимой механической прочности. Для получения пор использовали шарообразный пенопласт, который выгорает при службе изделия. Схема кладки показана на рис. 10 [10].

Специальные изделия были испытаны в сводах мартеновских печей Нижнетагильского металлургического комбината и Нижнесергинского метизно-металлургического завода. Применение разработанных изделий позволило увеличить стойкость футеровки на 40–60 %, а также отказаться от расклинивания кладки, уменьшить толщину футеровки вращающихся печей до 30 % от обычно применяемой, снизив тем самым массу кладки и, соответственно, расход дорогостоящих огнеупорных материалов. Применение изделий снижает расход энергоносителей, термические напряжения в кладке и уменьшает тем самым скалывание огнеупоров при службе. Практически исключается выпадение элементов кладки при эксплуатации.

Обожженные изделия целесообразно использовать в реакционной зоне вращающихся печей. Изделия прошли испытания в футеровке вращающихся печей Карагандинского металлургического и Ачинского глиноземного комбинатов. Стойкость футеровки увеличилась на 40–50 %.

#### Библиографический список

1. **А. с. 1052500 СССР.** Способ получения плавляемых периклазохромитовых материалов / В. В. Словицкий, П. Н. Бабин, Я. Г. Гапонов, Е. П. Мезенцев, К. В. Симонов, В. Н. Коптелов, Б. Г. Скорынин. — № 3467658–33117203 ; заявл. 09.07.82, Бюл. № 2 (1990).
2. **Словицкий, В. В.** Модернизация футеровки вельц-печей Лениногорского полиметаллического комбината / В. В. Словицкий, Н. Ф. Лебедев, В. Б. Бирке [и др.]. — Свердловск : Центр научно-технической информации и пропаганды. Информационный листок № 608-86.



**Рис. 10.** Схема кладки футеровки вельц-печи из специальных огнеупорных изделий

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы форма, оптимальные размеры, конструкция керамических изделий и схемы кладки на их основе. Кладка испытана в вельц-печах ряда предприятий цветной и черной металлургии. Анализ результатов широкого испытания и внедрения усовершенствованной кладки вращающихся печей позволяет рекомендовать к внедрению:

- в зоне подготовки — шамотный огнеупор по схеме кладки однослойной футеровки с применением высокоэффективного безусадочного раствора на основе корундового заполнителя и алюмохромфосфатной связки;

- в реакционной зоне — однослойную футеровку типа «шлицевая» с использованием огнеупорных изделий толщиной 300–380 мм соответственно с применением кладочного раствора, работающего по принципу СВС;

- в зоне охлаждения — однослойную футеровку из огнеупоров ПХПП на СВС-растворе, что позволяет ликвидировать металлические кольца по длине печи, предназначенные для сопротивления выдавливанию футеровки конуса зоны охлаждения.

Внедрение такой схемы кладки вельц-печи позволяет повысить ее стойкость в 1,5–1,8 раза при минимальных затратах.

3. **А. с. 1635680 СССР.** Футеровка вращающихся печей / В. В. Словицкий, А. Д. Пилипчатин, Н. Ф. Лебедев и др. — № 4162069 ; заявл. 25.09.81, Бюл. № 10 (1990).

4. **А. с. 1623353 СССР.** Футеровка вельц-печи большого диаметра / В. В. Словицкий, Н. Ф. Лебедев, Б. В. Пономарёв, Р. А. Унжаков, А. Н. Кутняков, Е. А. Сытин, В. Ф. Музырчук. — № 4296686 ; заявл. 22.09.87 ; опубл. 20.03.91, Бюл. № 3.

5. **Пат. 20010351 Российская Федерация.** Огнеупорная масса для изготовления огнеупорных изде-

лий / Чистополова Н. Н., Лялин В. К., Гладышева М. С., Игошев А. В., Словиковский В. В. — № 4948394/33 ; заявл. 24.06.91 ; опубл.15.10.93, Бюл. № 37, 38.

6. **Slovikovskii, V. V.** Rotary kiln corrosion-erosion-resistant linings / *V. V. Slovikovskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2008. — Vol. 49, № 2. — P. 99–102.

**Словиковский, В. В.** Коррозионно-эрозионно-стойкие футеровки вращающихся печей / *В. В. Словиковский* // *Новые огнеупоры.* — 2008. — № 4. — С. 13–17.

7. **Slovikovskii, V. V.** Periclase-chromite refractories from fused materials / *V. V. Slovikovskii, V. N. Eroshkina, G. V. Kononenko* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 1985. — Vol. 26, № 3/4. — P. 166–169.

**Словиковский, В. В.** Периклазохромитовые огнеупоры из плавленных материалов / *В. В. Словиковский, В. Н. Ерошкина, Г. В. Кононенко* [и др.] // *Огнеупоры.* — 1985. — № 3. — С. 13–17.

8. **Slovikovskii, V. V.** Efficient use of SHS materials on high-temperature equipment in nonferrous metallurgy /

*V. V. Slovikovskii, A. V. Gulyaeva* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 1–3.

**Словиковский, В. В.** Эффективное применение СВС-материалов в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / *В. В. Словиковский, А. В. Гуляева* // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 2. — С. 4–6.

9. **Словиковский, В. В.** Высокотемпературный клей в футеровках тепловых агрегатов цветной металлургии / *В. В. Словиковский, В. М. Корнеев, Ю. И. Рожин* // И. Л. ЦНТИ (г. Свердловск). — 1989. — № 89. — С. 47.

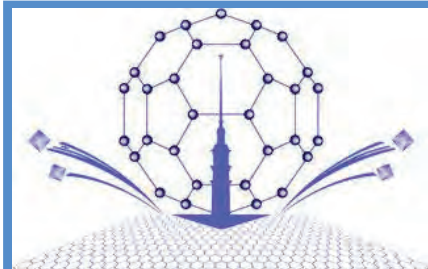
10. **Slovikovskii, V. V.** Brickwork of furnace lining of high-temperature metallurgical plants produced from special refractory materials / *V. V. Slovikovskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 233–235.

**Словиковский, В. В.** Кладка футеровок высокотемпературных металлургических агрегатов из специальных огнеупорных изделий / *В. В. Словиковский* // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 8. — С. 7–9. ■

Получено 20.06.20

© В. В. Словиковский, А. В. Гуляева, 2020 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021  
Санкт-Петербург, Россия

### Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия  
Национальный исследовательский центр  
"Курчатовский институт", Мсква, Россия  
Петербургский институт ядерной физики  
им. Б. П. Константинова, Россия  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет), Россия

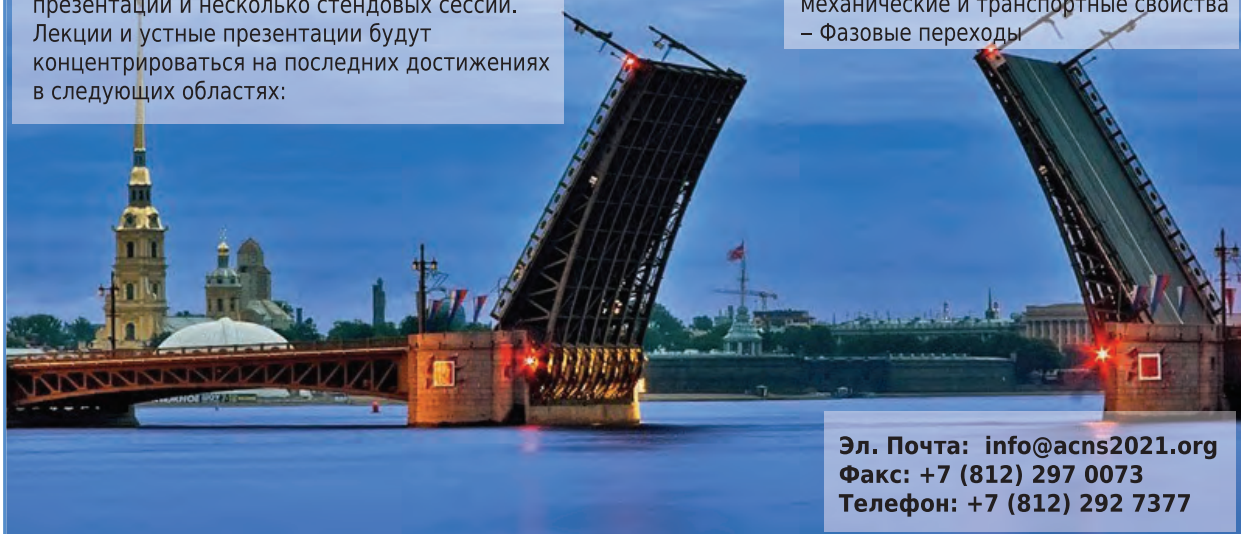
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

### Материалы:

- \* Фуллерены
- \* Углеродные нанотрубки
- \* Графен
- \* Наноалмазные частицы
- \* Линейные атомы углерода
- \* Углерод на основе карбида
- \* Композиты на основе нанолуглеродов

### Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. Почта: [info@acns2021.org](mailto:info@acns2021.org)  
Факс: +7 (812) 297 0073  
Телефон: +7 (812) 292 7377



Д-р **Е. М. Барский** (✉)

Академический инженерный колледж Азриэли,  
Иерусалим, Израиль

УДК 621.928.6:519.28(569.4)

## РАВНОИЗВЛЕКАЕМОСТЬ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ КРУПНОСТИ В ПРОЦЕССАХ ГРАВИТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ

Теория процессов гравитационной классификации обычно базируется на закономерностях поведения в потоке единичных частиц. Этот подход давно и справедливо подвергается критике, поскольку с этих позиций нельзя объяснить наблюдаемые в реальных процессах явления: незавершенность разделения, аффинность кривых, загрязнение продукта и т. д. Выявить связь между закономерностями поведения единичной частицы и реального массового разделения в потоке удалось только при осмыслении явления равноизвлекаемости частиц разной крупности.

**Ключевые слова:** гравитационная сепарация, каскадный сепаратор, равноизвлекаемость частиц разной крупности, аффинизация кривых.

### ВВЕДЕНИЕ

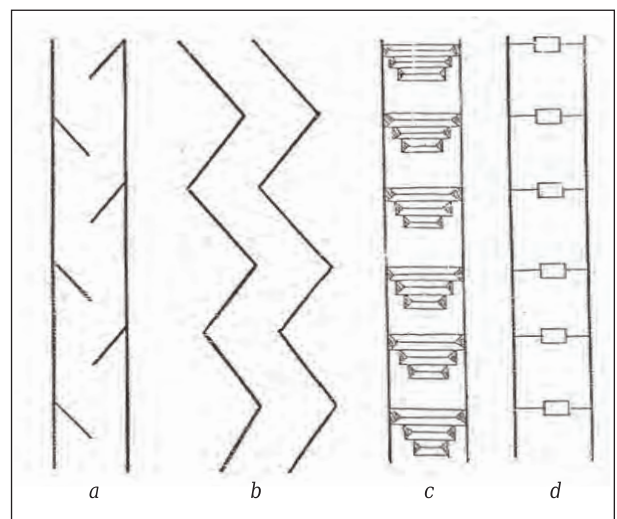
Обычно в теории сепарации пристальному изучению подвергаются условия оптимальности разделения для частиц граничной крупности. Это понятно, так как при этом достигается максимальная разница во фракционном составе конечных продуктов. Установлено [1], что условием оптимальности является равноизвлекаемость узкого класса граничного класса крупности в оба продукта, т. е.

$$F_c(x) = F_f(x) = 50 \%, \quad (1)$$

где  $F_c(x)$  — извлечение узкого класса в крупный продукт;  $F_f(x)$  — извлечение узкого класса в мелкий продукт.

### ПОСТАНОВКА ВОПРОСА

Обычно разделение производится в гравитационных классификаторах, имеющих некоторую высоту (рис. 1). Материал подается либо сверху, либо в среднюю часть аппарата. Внутри канал разделения может быть полым или иметь некоторые внутренние устройства, образующие, как правило, каскад. Поток воздуха или воды поступает в аппарат снизу. Скорость потока задается таким образом, чтобы мелкие частицы поднимались вверх, а крупные падали вниз против те-



**Рис. 1.** Некоторые типы каскадных классификаторов: а — с полками; б — зигзаг; в — поликаскад; д — с радиальными решетками

чения. При этом стараются найти такой режим, чтобы частицы граничной крупности разделялись в оба продукта поровну. Общая картина извлечения частиц разной крупности в мелкий продукт в зависимости от скорости потока в полочном каскадном сепараторе показана на рис. 2, а. Здесь четко видно, при какой скорости потока извлекается оптимально каждый класс крупности. Удивительное заключается в том, что из этого семейства кривых можно получить унифицированную кривую. Если по оси абсцисс отложить величину критерия аффинности для среднего размера узкого класса и скорости потока, то из опытных значений (см. рис. 2, а) получается зависимость, показанная на рис. 2, б.



Е. М. Барский  
E-mail: barskym@bgu.ac.il

Под критерием аффинности понимается безразмерное соотношение  $B$ :

$$B = \frac{gd(\rho - \rho_0)}{w^2 \rho_0}, \quad (2)$$

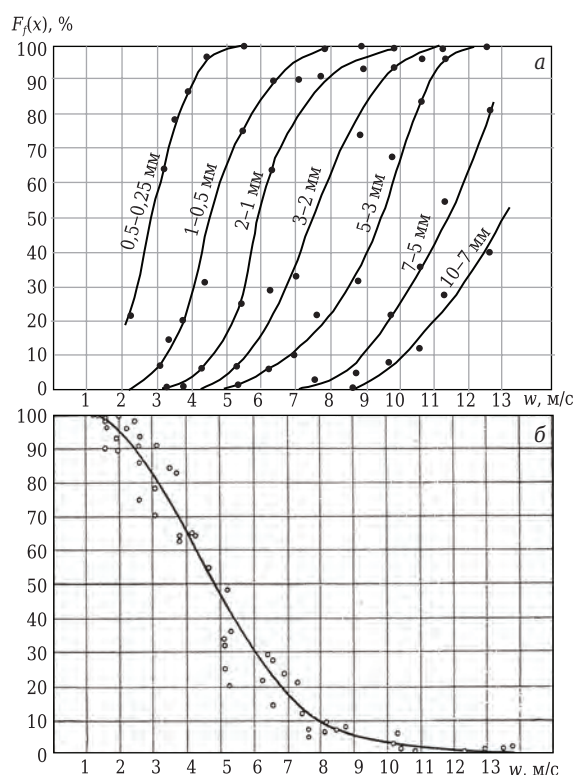
где  $g$  — ускорение свободного падения,  $\text{м/с}^2$ ;  $d$  — средний размер частиц узкого класса,  $\text{м}$ ;  $w$  — средняя по сечению скорость потока,  $\text{м/с}$ ;  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность частиц материала и плотность среды,  $\text{кг/м}^3$ .

Аналогичный результат получается и при гравитационном обогащении материалов разной плотности [2].

Из сопоставления рис. 2, а и б следует, что все оптимальные значения скорости потока стягиваются в одну точку с  $B_{50}$ . Однако эта же кривая показывает, что не только оптимальное, но и любое другое извлечение (например,  $F_f(x)$ , равное 5, 20, 30, 60 и 70 % и т. д.) также однозначно определяется постоянством соответствующих параметров  $B_5$ ,  $B_{20}$ ,  $B_{30}$ ,  $B_{60}$  и  $B_{70}$  и т. д.

Совершенно неясна физическая основа этого явления, которая позволяет в хаотическом процессе разделения с огромным количеством случайных факторов получить строго детерминированную закономерность. Попробуем прояснить физику этого явления. Начнем анализ с рассмотрения поведения единичной частицы в потоке.

И хотя этот вопрос достаточно изучен, проанализируем его несколько с иных позиций.



**Рис. 2.** Зависимость фракционного разделения кварцита от скорости потока воздуха  $w$  (а) и аффинное преобразование этих кривых разделения (б)

## ПРОСТОЕ ОСАЖДЕНИЕ ЧАСТИЦЫ

Характер осаждения твердой круглой частицы определяется системой сил, состоящей из веса частицы в рассматриваемой среде и сопротивления этой среды осаждению. Вес частицы равен

$$G = mg_0, \quad (3)$$

где  $m$  — масса частицы,  $\text{кг} \cdot \text{с}^2/\text{м}$ ;  $g_0$  — ускорение свободного падения в подвижной среде,  $\text{м/с}^2$ ,

$$g_0 = g \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0}. \quad (4)$$

Сопротивление  $R$  движению частицы со стороны среды в общем виде определяется зависимостью

$$R = \lambda F \frac{v^2}{2} \rho_0, \quad (5)$$

где  $\lambda$  — коэффициент сопротивления среды;  $F$  — миделево сечение частицы,  $\text{м}^2$ ;  $v$  — скорость движения частицы,  $\text{м/с}$ .

Таким образом, можно записать уравнение движения частицы при осаждении ее в неподвижной среде:

$$m \frac{dv}{dt} = -mg_0 + \frac{1}{2} \lambda F v^2 \rho_0, \quad (6)$$

где  $t$  — время.

В общем виде это уравнение можно решить, проведя замену переменных:

$$v = -\frac{u}{ku'},$$

$$\text{где } k = \frac{\lambda + \rho_0}{2m}.$$

После приведения подобных членов

$$\frac{d^2 u}{dt^2} - g_0 k u = 0 \quad (7)$$

общее решение этого уравнения имеет вид

$$u = c_1 e^{\sqrt{g_0 k} t} + c_2 e^{-\sqrt{g_0 k} t}, \quad (8)$$

где  $c_1$ ,  $c_2$  — безразмерные константы.

С учетом проведенной замены переменных можно найти

$$v = -\sqrt{\frac{g_0}{k}} \cdot \frac{c_1 e^{\sqrt{g_0 k} t} - c_2 e^{-\sqrt{g_0 k} t}}{c_1 e^{\sqrt{g_0 k} t} + c_2 e^{-\sqrt{g_0 k} t}}. \quad (9)$$

Из начальных условий  $v_{t=0} = 0$ .

Из зависимости (9) получается

$$v = \sqrt{\frac{g_0}{k}} \operatorname{th} t \sqrt{g_0 k}, \quad (10)$$

где  $\operatorname{th}$  — гиперболический тангенс.

Теоретически предел скорости движения частицы (10) достигается по истечении бесконечного времени. Однако с достаточной для практики точностью можно принять, что гиперболический тангенс достигает предельного значения при аргументе, равном 2,5. Отсюда время

переходного процесса при осаждении частицы можно определить как

$$t\sqrt{g_0 k} = 2,5, \quad (11)$$

или

$$t = \frac{2,5}{\sqrt{\frac{(\rho - \rho_0) \cdot \lambda F \rho_0}{\rho_0} \cdot \frac{1}{2m}}}. \quad (12)$$

По истечении этого промежутка времени единичная частица приобретает установившуюся скорость движения, которая получила название конечной скорости осаждения. Из выражения (10) следует

$$v_0 = \sqrt{\frac{g_0}{k}} = \sqrt{\frac{(\rho - \rho_0) \cdot 2m}{\rho \lambda F \rho_0}}. \quad (13)$$

Для круглой частицы  $m = \frac{\pi d^3}{6} \cdot \rho$ ,  $F = \frac{\pi d^2}{4}$ , где  $d$  — диаметр частицы, м.

Окончательно можно записать:

$$v_0 = \sqrt{\frac{4gd(\rho - \rho_0)}{3\lambda\rho_0}}. \quad (14)$$

При скорости потока, равной скорости осаждения частицы  $v$ , в идеальном случае будет обеспечено витание этой частицы. При этом, как установлено, происходит разделение частиц по полам в оба выхода, когда

$$w_{50} = v_0, \quad (15)$$

где  $w_{50}$  — скорость потока, равная скорости осаждения.

Из выражения (14) с учетом равенства (15) можно получить

$$w_{50}^2 = \frac{4gd(\rho - \rho_0)}{3\lambda\rho_0}. \quad (16)$$

Отсюда

$$\frac{3}{4}\lambda = \frac{gd(\rho - \rho_0)}{w_{50}^2 \rho_0} = B_{50}, \quad (17)$$

или

$$B_{50} = \frac{3}{4}\lambda. \quad (18)$$

Таким образом, параметр  $B_{50}$  приобретает смысл коэффициента сопротивления частицы. В этой связи, естественно, большой интерес представляет определение на этом же физическом уровне значения других параметров  $B$ , обеспечивающих равноизвлечение других классов, отличных от 50 %.

## ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦЫ В ПОТОКЕ

Оно может быть записано так:

$$m \frac{dv}{dt} = -md + \frac{1}{2}\lambda F \rho_0 (v - w)^2. \quad (19)$$

Это уравнение преобразовывается к виду

$$\frac{dv}{dt} = -g_0 + k(v - w)^2, \quad (20)$$

$$\text{где } k = \frac{\lambda F \rho_0}{2m}.$$

В таком виде эта зависимость представляет собой уравнение типа Риккати, которое приводится к дифференциальному уравнению второго порядка:

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + 2kw \frac{du}{dt} + k(-g_0 + kw^2) = 0, \quad (21)$$

$$\text{где } v = \frac{-4}{ku}.$$

Решение этого уравнения дает следующий результат:

$$v = w - \sqrt{\frac{g_0}{k}} \cdot \frac{c_1 e^{\sqrt[4]{g_0 k}} - c_2 e^{-\sqrt[4]{g_0 k}}}{c_1 e^{\sqrt[4]{g_0 k}} + c_2 e^{-\sqrt[4]{g_0 k}}}. \quad (22)$$

Из сопоставления выражений (9) и (22) следует, что в любой сопоставимый момент времени теоретическая усредненная скорость движения частицы в противопотоке равна скорости ее при осаждении в неподвижной среде плюс скорость самого потока. Второй сомножитель выражения (22) при соответствующих начальных условиях представляет собой гиперболический тангенс, асимптотически приближающийся к своему пределу. По истечении некоторого промежутка времени скорость частицы становится практически постоянной и определяется зависимостью

$$v = w - \sqrt{\frac{g_0}{k}}. \quad (23)$$

В окончательном виде эта зависимость записывается как

$$v = w - \sqrt{\frac{4gd(\rho - \rho_0)}{3\lambda\rho_0}} = w - w_{50}. \quad (24)$$

Это означает, что скольжение частицы относительно потока определяется величиной ее скорости витания, т. е. частица всегда отстает от потока на величину своей скорости витания. Значит,

$$w = w_{50} + v. \quad (25)$$

Общее выражение для параметра  $B$  в этом случае можно записать так:

$$B = \frac{gd}{w^2} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{gd(\rho - \rho_0)}{(w_{50} + v)^2 \rho_0} = \frac{3}{4}\lambda, \quad (26)$$

а для условий витания, как известно,



$$B_{50} = \frac{gd}{w_{50}^2} \cdot \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} = \frac{3}{4} \lambda_{50} \quad (27)$$

Разделим второе выражение на первое:

$$\frac{B_{50}}{B} = \frac{\lambda_{50}}{\lambda} = \frac{w^2}{w_{50}^2} \quad (28)$$

Отсюда следует, что соотношение скорости потока и скорости витания предопределяет величину равноизвлекаемости. И этот параметр имеет универсальный характер. Если функция типа  $F_f(x) = f(B)$  имеет универсальный характер только для турбулентных потоков, то зависимость типа  $F_f(x) = f\left(\frac{B_{50}}{B}\right)$  приобретает всеобщий универсальный характер для любых режимов движения среды.

Это можно проиллюстрировать конкретным примером фракционирования тонкодисперсного алюминиевого порошка плотностью 2700 кг/м<sup>3</sup>, используемого для приготовления красок. Гранулометрический состав алюминиевого порошка в частных остатках указан ниже ( $d$  — граничная крупность;  $r$  — частные остатки):

|             |     |       |      |      |       |     |      |       |      |       |      |       |      |       |      |       |      |       |     |
|-------------|-----|-------|------|------|-------|-----|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|-----|
| $d$ , мм... | 0,4 | 0,315 | 0,2  | 0,16 | 0,125 | 0,1 | 0,08 | 0,063 | 0,05 | 0,045 | 0,04 | 0,035 | 0,03 | 0,025 | 0,02 | 0,015 | 0,01 | 0,005 | Дно |
| $r$ , %.... | 6,5 | 6,9   | 14,3 | 7,8  | 6,5   | 6,7 | 7,8  | 8,2   | 3,5  | 4,2   | 4,2  | 4,2   | 4,8  | 4,2   | 3,0  | 1,8   | 1,6  | 3,5   | 0,3 |

Опыты проводили на каскадном воздушном классификаторе, состоящем из девяти ступеней со средним вводом ( $z = 9, i = 5$ ). Скорость потока воздуха изменяли в диапазоне от 0,29 до 1,4 м/с при проверенных концентрациях материала, не влияющих на результаты разделения. Результаты этой группы опытов, обработанных по систе-

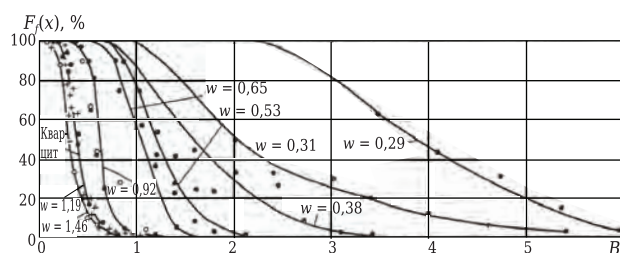


Рис. 3. Зависимость  $F_f(x) = f(B)$

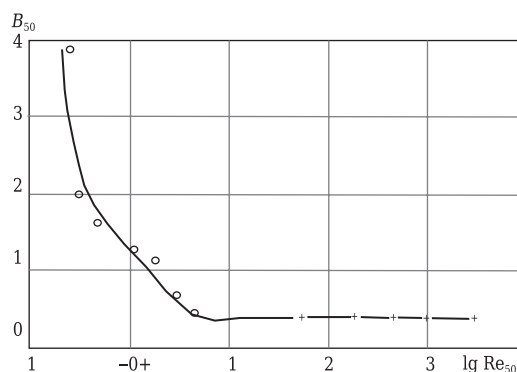


Рис. 4. Зависимость параметра  $B_{50}$  от критерия Рейнольдса

ме  $F_f(x) = f(B)$ , показаны на рис. 3. Видно, что полученные кривые не становятся аффинными. При этом следует отметить, что при повышенных скоростях, равных 1,46 и 1,19 м/с, они практически сливаются между собой, однако при более низких скоростях отклоняются друг от друга и тем интенсивнее, чем меньше скорость потока.

На основании опытных данных была построена вначале зависимость типа  $F_f(x) = f(x)$ , по которой для каждой скорости потока определяли значение  $x_0$ . По рис. 3 для каждой скорости потока было определено значение  $B_0$ . Результаты всех этих определений приведены ниже:

|                                           |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Скорость потока воздуха<br>$w$ , м/с..... | 1,46 | 1,19 | 0,92 | 0,65 | 0,53 | 0,38 | 0,31 | 0,29 |
| $B_{50}$ .....                            | 0,35 | 0,41 | 0,65 | 1,1  | 1,23 | 1,6  | 2,0  | 3,9  |
| $Re_{50}$ .....                           | 8,14 | 4,76 | 3,28 | 1,99 | 1,21 | 0,54 | 0,33 | 0,26 |

Для получения наиболее широкого диапазона были проведены дополнительные опыты с кварцевым порошком ( $\rho = 2670$  кг/м<sup>3</sup>) крупностью от 0,1 до 3 мм при скорости потока воздуха 4,7, 5,57, 6,67, 7,3 и 7,89 м/с. Кривые (см. рис. 3)

дают аффинную зависимость, совпадающую с кривыми, полученными при скорости потока воздуха 1,46 и 1,19 м/с.

На основании всех этих данных была получена опытная зависимость типа  $B_{50} = f(Re_{50})$ , которая показана на рис. 4. Она полностью соответствует характеру известной кривой Релея типа  $\lambda = f(Re)$  для единичной частицы. Это указывает на правильность предположений о связи  $B$  и  $\lambda$ . При высоких значениях  $Re$  параметр  $B_{50}$  имеет постоянное значение. Это характерно для турбулентной области потока, что соответствует однозначной аффинизации кривых разделения от параметра  $B$ . При переходе к ламинарным процессам подобная закономерность нарушается и аффинизации от этого параметра не наблюдается. Переход от одного режима к другому осуществляется для данного аппарата при  $Re \sim 4,76$ , что соответствует граничной крупности для данного материала ( $\rho = 2700$  кг/м<sup>3</sup>) примерно 0,056 мм. Очевидно, для других материалов и аппаратов этот переход может происходить при других крупностях. Учитывая обобщающий характер параметра  $B$ , можно определить это значение для любого материала.

Воспользуемся найденной здесь закономерностью и построим для всех указанных опытов зависимость типа

$$F_f(x) = f\left(\frac{B}{B_{50}}\right) \quad (29)$$

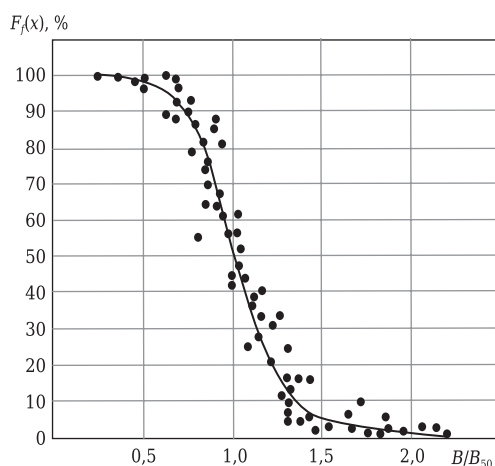


Рис. 5. Аффинизированная зависимость  $F_r(x) = f\left(\frac{B}{B_{50}}\right)$

Такая зависимость показана на рис. 5. Здесь получается полная аффинизация кривых разделения для всех режимов. Это означает, что в диапазоне границ разделения порошков от 10 мкм до 10 мм установлена единая закономерность процесса.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что параметр аффинизации кривых разделения в оптимальных режимах имеет физический смысл сопротивления при осаждении одиночной частицы.

2. Аналогичность параметров  $\lambda = f(Re)$  и  $B_{50} = f(Re_{50})$  определяет связь между закономерностями единичного осаждения частицы в потоке и массовым процессом разделения.

3. Величину равноизвлекаемости предопределяет только соотношение скоростей потока и скоростей витания в нем твердых частиц независимо от случайных параметров процесса.

## Библиографический список

1. Barsky, E. Cascade separation of powders / E. Barsky, M. Barsky. — Cambridge : Cambridge International Science Publishing, 2006. — 466 p.
2. Barsky, E. Similarity criteria for processes of gravitational classification / E. Barsky, M. Barsky // Physical Separation in Science and Engineering. — 2004. — № 3. — P. 101–118. ■

Получено 26.08.20  
© Е. М. Барский, 2020 г.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## UNITECR 2021 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

14–17 сентября 2021 г.  
г. Чикаго, США

### Тезисы докладов по основным темам:

- Огнеупоры:
  - для черной металлургии
  - для цветной металлургии
  - для цементной промышленности
  - для стекольной промышленности
  - для нефтехимических процессов
- Огнеупорные материалы для сжигания отходов и др.
- Сырье
- Экологическая устойчивость и переработка
- Достижения в области производства и оборудования
- Огнеупорные инженерные системы и дизайн
- Новые разработки
- Базовая наука
- Энергосбережение и теплоизоляция
- Тестирование огнеупоров
- Образование
- Применение промышленных огнеупоров
- Кооперация производителей, потребителей и исследователей

[www.Unitecr2021.org](http://www.Unitecr2021.org)

Д. т. н. Ю. Е. Пивинский<sup>1</sup>, М. А. Скуратов<sup>2</sup>, к. т. н. В. А. Дороганов<sup>2</sup> (✉),  
К. т. н. Е. А. Дороганов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», Белгород, Россия

УДК 666.762.1+666.792.32]:53.72.4

## КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ СУСПЕНЗИИ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА В СИСТЕМЕ $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ И КЕРАМОБЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ

На основе ВКВС высокоглиноземистого шамота и предварительно диспергированного в воде порошка карбида кремния получены вяжущие композиционного состава с содержанием SiC от 10 до 40 %. На основе этих ВКВС и муллитового полидисперсного заполнителя методом вибролитья получены керамобетоны и изучены их свойства. При температуре обжига 1200 °С максимальным пределом прочности при сжатии (150 МПа) обладают образцы, содержащие 15 % SiC. В зависимости от температуры обжига (1200 и 1400 °С) и содержания SiC прирост массы образцов, характеризующий степень окисления SiC, находится в пределах 0,2–2,6 %. Установлена повышенная термостойкость образцов, содержащих в матричной системе 10 % SiC.

**Ключевые слова:** ВКВС, керамобетоны, карбид кремния, муллит, прирост массы, окисление SiC, термостойкость, прочность при сжатии.

**В** производстве и применении огнеупорных и керамических материалов самым распространенным из бескислородных соединений является карбид кремния. Благодаря высокой прочности (в том числе при высоких температурах), химической устойчивости и термостойкости огнеупоры на основе SiC или со значительным его содержанием широко используют на практике, особенно в черной и цветной металлургии [1–7]. Карбидкремнийсодержащие материалы широко применяют также в технологиях, основанных на использовании высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) [6–16], являющихся (в отличие от глин, как природных керамических вяжущих) искусственными керамическими вяжущими — ИКВ [17–22].

Как и в предшествующих работах [9, 10, 23], в качестве базового высокоглиноземистого материала использовали шамот преимущественно муллитового состава, полученный дроблением брака изделий марки МЛО-62. Как указано в статье [23], фазовый состав этих изделий включает муллит (62–68 %), корунд (10–20 %) и стеклофазу (15–20 %) при общем содержании  $Al_2O_3$  66–67

% и  $SiO_2$  до 32 %. Для получения базовой ВКВС применяли шамот с размерами частиц менее 1 мм, заполнителем служил полифракционный шамот с размерами частиц от 0,2 до 3,0 мм; последний характеризовался открытой пористостью в пределах 10–12 %. В качестве второго компонента для получения ВКВС сложного состава использовали полидисперсный среднезернистый карбид кремния с размерами частиц 10–100 мкм, характеризующийся медианным диаметром  $d_m = 35$  мкм. Способ получения ВКВС композиционного состава заключался в следующем. Первоначально осуществляли мокрое измельчение шамота в керамической мельнице с порционной загрузкой материала [24] и последующей стабилизацией полученной ВКВС посредством механического перемешивания [24, 25]. По аналогии с публикацией [15] карбид кремния в состав ВКВС вводили в предварительно диспергированном состоянии при pH суспензии 9,5 с последующим совместным перемешиванием.

Исходная суспензия муллитового состава характеризовалась плотностью 2,37 г/см<sup>3</sup>, объемной концентрацией твердой фазы  $C_v$  0,66, влажностью  $W$  14,7 % и pH 9,3. Частицы твердой фазы ВКВС обладали существенной полидисперсностью ( $K_n = 12$ ) при  $d_m = 6$  мкм. При этом содержание частиц размерами менее 1 мкм составляло 10 %, а  $d_{max} = 100$  мкм. Диспергированный в воде карбид кремния в состав базовой ВКВС вводили в количестве 10, 20, 30 и 40 мас. %. С учетом близких показателей истинной плотно-



В. А. Дороганов

E-mail: dva\_vadjik1975@mail.ru



сти шамота и карбида кремния (3,10 и 3,20 г/см<sup>3</sup>) объемное содержание частиц SiC в смешанной суспензии было близко к массовому. При этом плотность смешанных суспензий была несколько выше (2,42 г/см<sup>3</sup> при 40 % SiC), чем плотность исходной ВКВС.

Для изучения свойств материалов на основе ВКВС как исходной, так и композиционного состава с разным содержанием SiC методом шликерного литья в гипсовых формах формовали образцы размерами 10×10×70 мм. В зависимости от состава они характеризовались исходной пористостью 16–18 %. Образцы керамобетон в виде кубов с ребром 50 мм формовали методом вибролитья в металлических формах. При этом состав масс во всех случаях содержал (по массе твердого) 50 % вяжущей суспензии и 50 % шамота муллитового состава (0,2–3,0 мм). Образцы высушенных керамобетон характеризовались открытой пористостью  $P_{отк}$  в пределах 21–23 %, что значительно выше  $P_{отк}$  аналогичных керамобетон с заполнителем на основе SiC [10]. Повышенные значения  $P_{отк}$  в настоящей работе обусловлены применением шамотных заполнителей, характеризующихся значительной пористостью. После сушки образцы обжигали при разных температурах. При этом изучали пористость, пределы прочности при изгибе и сжатии, термостойкость, прирост массы и изменение линейных размеров (усадка, рост).

Реологические свойства исходной ВКВС показаны на рис. 1. Видно, что в области низких значений градиента скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$  (от 1 до 9 с<sup>-1</sup>) отмечается примерно двойное снижение эффективной вязкости  $\eta_{эф}$ , свидетельствующее о незначительном проявлении тиксотропии. Между тем после достижения минимального значения  $\eta_{эф}$  (~ 0,6 Па·с) дальнейшее увеличение  $\dot{\epsilon}$  приводит к существенному росту  $\eta_{эф}$ , что свидетельствует о преимущественно дилатантном характере течения ВКВС. Исходя из этого, данный тип течения ВКВС классифицируется как тиксотропно-дилатантный [25].

На рис. 2 показано влияние pH и  $\dot{\epsilon}$  на  $\eta_{эф}$  ВКВС композиционного состава (с 30 % SiC). Видно, что при всех значениях  $\dot{\epsilon}$  минимальный уровень вязкости соответствует pH в интервале 9,0–9,3. Существенный рост  $\eta_{эф}$  при этом отмечается при pH = 9,6. При всех значениях pH наблюдается заметный рост  $\eta_{эф}$  по мере увеличения  $\dot{\epsilon}$  (от 9 до 81 с<sup>-1</sup>). Если при pH = 8,2 этот рост незначителен, то при pH = 9,6  $\eta_{эф}$  увеличивается в 3 раза. Таким образом, для ВКВС композиционного состава, по аналогии с исходной ВКВС, отмечается преимущественно дилатантный характер течения, отличающийся повышением вязкости по мере роста градиента скорости сдвига.

На рис. 3 показано влияние содержания SiC в композиционном вяжущем на  $P_{отк}$  образцов. Видно, что  $P_{отк}$  образцов, содержащих SiC, как

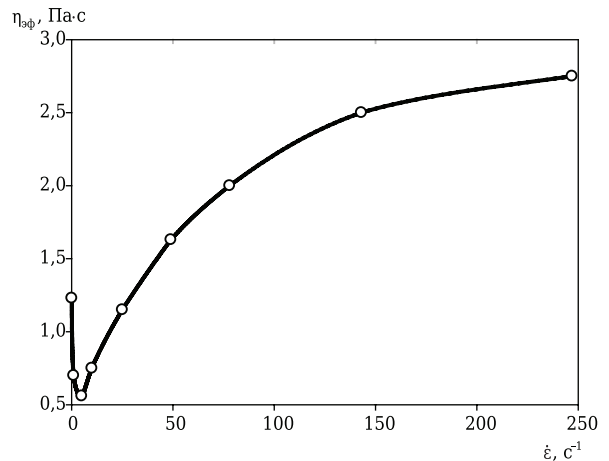


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости  $\eta_{эф}$  высокоглиноземистой суспензии с  $C_V = 0,66$  от градиента скорости сдвига  $\dot{\epsilon}$

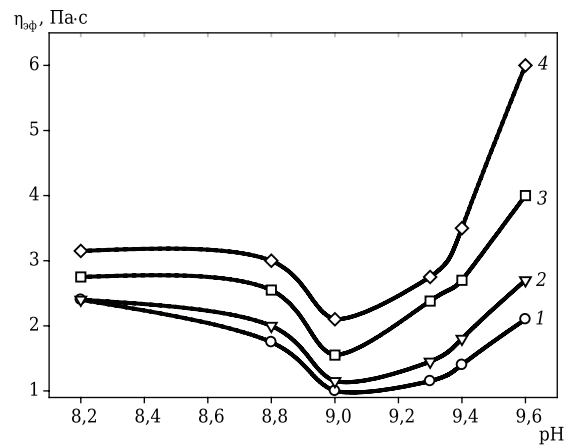
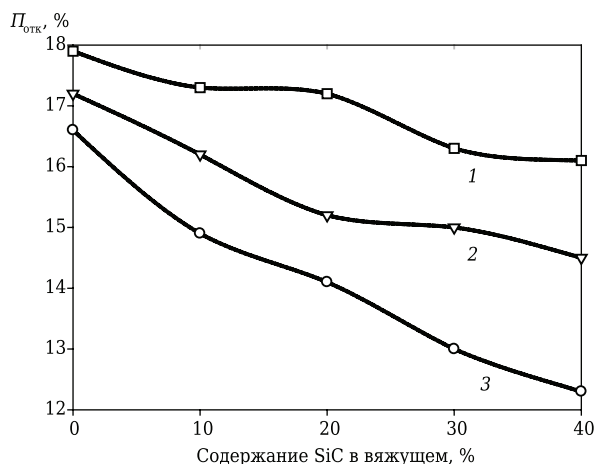


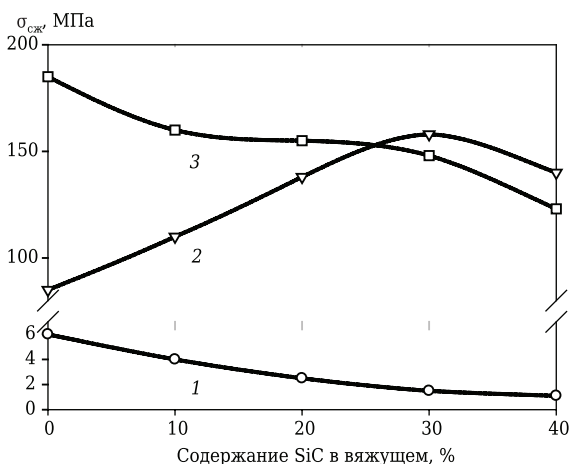
Рис. 2. Зависимость  $\eta_{эф}$  ВКВС композиционного состава от pH при разных значениях  $\dot{\epsilon}$ : 1 — 9 с<sup>-1</sup>; 2 — 16 с<sup>-1</sup>; 3 — 48 с<sup>-1</sup>; 4 — 81 с<sup>-1</sup>

в исходном (после сушки) состоянии (см. рис. 3, кривая 1), так и после обжига (см. рис. 3, кривые 2, 3) заметно ниже  $P_{отк}$  образцов, не содержащих SiC. Это обусловлено тем, что дисперсность частиц SiC существенно выше, чем у базовой суспензии. Так,  $d_m$  SiC в 6 раз выше, чем у базовой суспензии. В данном случае частицы SiC являются своеобразным микрозаполнителем, увеличивающим степень полидисперсности и повышающим плотность упаковки при формовании [24, 25]. При этом характерно, что разница в показателях  $P_{отк}$  у образцов исходных и после обжига при 1400 °С (см. рис. 3, кривые 1, 3) повышается от 1,8 % (без SiC) до 4,2 % (с 40 % SiC). Это свидетельствует о более существенном спекании образцов на основе ВКВС композиционного состава.

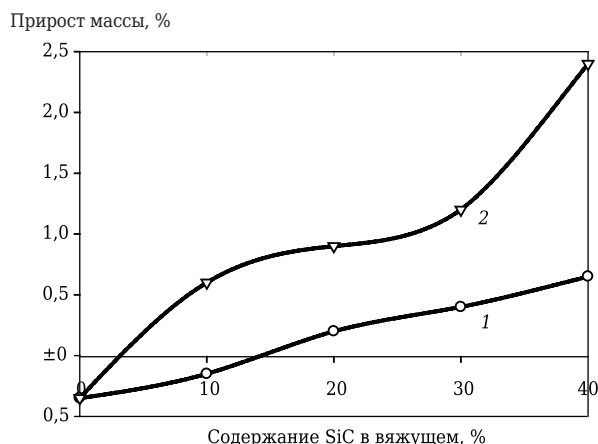
На рис. 4 показано влияние содержания SiC в исходном вяжущем и керамобетоне на предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  образцов как после сушки, так и после обжига при 1200 и 1400 °С.



**Рис. 3.** Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на  $P_{отж}$  образцов керамобетонов после сушки (1), обжига при 1200 (2) и 1400 °C (3)



**Рис. 4.** Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на  $\sigma_{сж}$  образцов керамобетонов после сушки (1), обжига при 1200 (2) и 1400 °C (3)



**Рис. 5.** Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на относительные показатели прироста массы образцов керамобетонов после обжига при 1200 (1) и 1400 °C (2)

Видно, что у высушенных образцов (см. рис. 4, кривая 1) значения  $\sigma_{сж}$  существенно снижаются по мере повышения содержания SiC в исходном составе (от 6 до 1 МПа); обратная зависимость наблюдается у образцов после обжига при 1200 °C (см. рис. 4, кривая 2). При увеличении содержания SiC до 30 % в матричной системе (до 15 % в составе керамобетона)  $\sigma_{сж}$  увеличивается от 85 МПа (исходный состав) до 150 МПа.

При повышении температуры обжига до 1400 °C (см. рис. 4, кривая 1) максимальными значениями  $\sigma_{сж}$  (185 МПа) характеризуются исходные образцы без SiC. По мере повышения содержания SiC от 10 до 40 %  $\sigma_{сж}$  образцов снижается от 160 до 120 МПа. Столь существенную разницу этой зависимости, охарактеризованной кривыми 2 и 3 (см. рис. 4), предположительно, можно объяснить различием в структуре материалов, обусловленным процессом окисления SiC. Как обнаружено еще в работе [10], в образцах керамобетона, обожженных при 1300–1350 °C, наблюдается дефект структуры, известный под названием «черная сердцевина». Обнаруживается она в центральной части образцов и обусловлена присутствием в материале свободного углерода и кремния вследствие недостаточного окисления при обжиге.

Характер зависимости  $\sigma_{сж}$  от содержания SiC в керамобетоне после обжига определяется степенью окисления SiC, сопровождаемого существенным приростом массы образцов [11, 12]. Как следует из рис. 5, независимо от содержания SiC в вяжущем отмечается существенная разница в показателях прироста массы образцов в зависимости от температуры обжига. При максимальном (40 %-ном) содержании SiC прирост массы образцов, обожженных при 1400 °C, в 4 раза выше, чем у аналогичных образцов, обожженных при более низкой (1200 °C) температуре. Из сопоставления кривой 2 (см. рис. 5) и кривой 3 (см. рис. 4) следует, что максимальные показатели прироста массы образцов соответствуют минимальные значения прочности.

Еще в работе [10] была установлена повышенная термостойкость муллитокремниевых керамобетонов с 35 и 40 % полифракционного заполнителя SiC. Потеря прочности образцов в виде кубов с ребром 50 мм, предварительно обожженных при 1350 °C, после пяти циклов (1000 °C – вода) составляла 15–18 %. В настоящей работе на образцах исходного состава и с разным содержанием SiC термостойкость изучали при более жестких условиях испытаний. Как и в работе [10], на образцах керамобетона, обожженных при 1350 °C, термостойкость исследовали по относительным показателям потери прочности после 10 циклов по режиму 1300 °C – вода. На рис. 6 показано влияние содержания SiC в вяжущем на  $\sigma_{сж}$  после термоциклирования. Показатели  $\sigma_{сж}$  образцов исходных

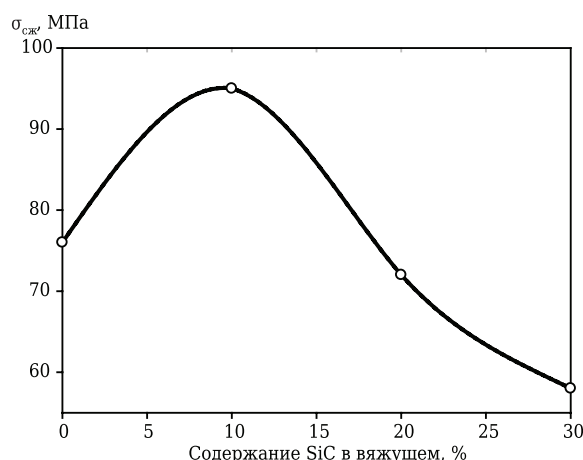
(без SiC) и с 10 % SiC после обжига были сопоставимы (110–115 МПа). Между тем, как следует из рис. 6, максимальными значениями  $\sigma_{сж}$  после испытаний характеризуются образцы на основе вяжущего с 10 %-ным содержанием SiC. Эти показатели только на 15–20 % ниже, чем у исходных образцов (до термоциклирования). Относительное снижение  $\sigma_{сж}$  исходных образцов (без SiC) при этом составляет 40–50 %. Обнаружено, что образцы, подвергнутые этим испытаниям, характеризовались увеличением пористости на 0,8–1,0 % (по сравнению с исходными). Это может свидетельствовать о развитии в материале микротрещиноватой структуры, которая благоприятствует повышению его термостойкости. Относительно меньшие показатели  $\sigma_{сж}$  образцов с повышенным содержанием SiC связаны с существенным увеличением суммарного окисления SiC, сопровождаемого эффектом роста образцов при обжиге и снижением их прочности [11–13].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе высокоглиноземистого шамота с преимущественно муллитовым составом посредством мокрого измельчения получены ВКВС, характеризующиеся высокой концентрацией и тиксотропно-дилатантным характером течения. Для получения ВКВС композиционного состава в системе  $Al_2O_3$ – $SiO_2$ –SiC в состав этой ВКВС вводили предварительно диспергированный в воде

## Библиографический список

1. **Кайнарский, И. С.** Карбундовые огнеупоры / И. С. Кайнарский, Э. В. Дегтярева. — Харьков : Металлургия, 1963. — 252 с.
2. **Пивинский, Ю. Е.** Неформованные огнеупоры. Т. 1. Кн. 1. Общие вопросы технологии / Ю. Е. Пивинский. — М. : Теплоэнергетик, 2003. — 448 с.
3. **Oliveira, J. R.** Defloculation of  $Al_2O_3$ –SiC suspension / J. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli // Am. Ceram. Soc. Bull. — 2001. — Vol. 80, № 2. — P. 47–53.
4. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Металлургия, 1977. — 215 с.
5. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания : справочник / Й. Алленштейн [и др.] ; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау ; пер. с нем. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
6. **Grishpun, E. M.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 1. Ramming mixtures based on modified bauxite HCBs / E. M. Grishpun, Yu. E. Pivinskii, E. V. Rozhkov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 3/4. — P. 104–108.
7. **Гришпун, Е. М.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 1. Набивные массы на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. М. Гришпун, Ю. Е. Пивинский, Е. В. Рожков [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 3. — С. 37–41.
8. **Rozhkov, E. V.** Production and service of high-alumina ceramic castables. 2. Properties and service of vibration-placed castables based on bauxite-modified highly concentrated ceramic binding suspensions (HCBs)



**Рис. 6.** Влияние содержания SiC в ВКВС композиционного состава на  $\sigma_{сж}$  образцов керамобетонов после 10 термоциклов (1300 °C – вода)

SiC полифракционного состава в количестве от 10 до 40 %. ВКВС композиционного состава являлась матричной системой для получения муллитокарбидкремниевых керамобетонов, полученных с муллитовым заполнителем. Изучено влияние температуры обжига (1200 и 1400 °C) на  $\sigma_{сж}$  и окисляемость SiC, оцениваемую по приросту массы образцов. Установлено, что термостойкость образцов, содержащих 10 % SiC в матричной системе, существенно превосходит этот показатель исходных (без SiC) керамобетонов.

for use in blast-furnace runners / E. V. Rozhkov, Yu. E. Pivinskii, M. Z. Naginskii // Refract. Ind. Ceram. — 2001. — Vol. 42, № 5/6. — P. 209–215.

**Рожков, Е. В.** Производство и служба высокоглиноземистых керамобетонов. 2. Свойства и служба виброналивных желобных масс на основе модифицированных ВКВС боксита / Е. В. Рожков, Ю. Е. Пивинский, М. З. Нагинский // Огнеупоры и техническая керамика. — 2001. — № 5. — С. 37–44.

8. **Pivinskii, Yu. E.** Engineering, manufacturing and servicing of shaped and unshaped refractories based on highly concentrated ceramic binding suspensions / Yu. E. Pivinskii, E. M. Grishpun, A. M. Gorokhovskii // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 245–253.

**Пивинский, Ю. Е.** Разработка технологий, производство и служба формованных и неформованных огнеупоров на основе ВКВС / Ю. Е. Пивинский, Е. М. Гришпун, А. М. Гороховский // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 29–39.

9. **Pivinskii, Yu. E.** Cast (self-flow) ceramic castables. 3. Rheotechnological properties of molding systems for fabrication of silicon carbide ceramic castables / Yu. E. Pivinskii, M. A. Skuratov // Refract. Ind. Ceram. — 2000. — Vol. 41, № 11/12. — P. 401–404.

**Пивинский, Ю. Е.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 3. Реотехнологические свойства формованных систем для получения карбидкремниевых керамобетонов / Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 11. — С. 32–36.



10. **Skuratov, M. A.** Cast (self-flow) ceramic castables. 4. Spreadability of molding systems and some properties of mullite-silicon carbide ceramic castables / *M. A. Skuratov, Yu. E. Pivinskii* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2001. — Vol. 42, № 1/2. — P. 23–29.

**Скуратов, М. А.** Литые (саморастекающиеся) керамобетоны. 4. Растекаемость формовочных систем и некоторые свойства муллитокарбидкремниевых керамобетонов / *М. А. Скуратов, Ю. Е. Пивинский* // *Огнеупоры и техническая керамика.* — 2001. — № 1. — С. 25–31.

11. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 1 / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 124–133.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 1 / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 3. — С. 17–27.

12. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 2 / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 3. — P. 247–251.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 2 / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 5. — С. 22–27.

13. **Dyakin, P. V.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 3 / *P. V. Dyakin, Yu. E. Pivinskii, A. Yu. Kolobov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 445–453.

**Дякин, П. В.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 3 / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, А. Ю. Колобов* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 9. — С. 14–22.

14. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of composite materials based on HCBS and refractory materials based on the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Part 4 / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 142–148.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области композиционных ВКВС и огнеупорных материалов на их основе в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$ . Часть 4 / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин* // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 3. — С. 21–27.

15. **Pivinskii, Yu. E.** Research in the field of preparing molded and unmolded refractories based on high-alumina HCBS. Part 14. Composition and some properties of composite composition ceramic concretes in the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / *Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin, L. V. Ostryakov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 124–133.

**Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения формованных и неформованных огнеупоров на основе высокоглиноземистых ВКВС. Часть 14. Состав и некоторые свойства керамобетонов композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC-C$  / *Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин, Л. В. Остряков* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 2. — С. 24–31.

16. **Дякин, П. В.** Фазовый состав, структура и некоторые свойства материалов на основе ВКВС боксита композиционного состава в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / *П. В. Дякин, Ю. Е. Пивинский, Д. С. Прохоренков* [и др.] // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2020. — № 2. — С. 115–125.

17. **Doroganov, V. A.** Highly concentrated ceramic binder suspensions based on silicon carbide / *V. A. Doroganov,*

*Yu. N. Trepalina* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2010. — Vol. 51, № 4. — P. 302–304.

**Дороганов, В. А.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии на основе карбида кремния / *В. А. Дороганов, Ю. Н. Трепалина* // *Новые огнеупоры.* — 2010. — № 8. — С. 50–52.

18. **Дороганов, В. А.** Огнеупорные материалы на основе искусственных керамических вяжущих суспензий карбидокремниевых состава / *В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, Е. И. Евтушенко* [и др.] // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова.* — 2013. — № 4. — С. 156–160.

19. **Doroganov, V. A.** Study of nano-differentiated silicon carbide binders and composites based on them / *V. A. Doroganov, N. A. Peretokina, E. A. Doroganov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2015. — Vol. 55, № 5. — P. 465–468.

**Дороганов, В. А.** Исследование наномодифицированных вяжущих карбида кремния и композитов на их основе / *В. А. Дороганов, Н. А. Перетокина, Е. А. Дороганов* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2014. — № 9. — С. 44–47.

20. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binder properties in the system  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / *S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 526–530.

**Зайцев, С. В.** Исследование свойств искусственных керамических вяжущих в системе  $Al_2O_3-SiO_2-SiC$  / *С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2016. — № 10. — С. 32–36.

21. **Zaitsev, S. V.** Study of artificial ceramic binders of mullite-silicon carbide composition and composites based on them / *S. V. Zaitsev, V. A. Doroganov, E. A. Doroganov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 109–112.

**Зайцев, С. В.** Исследование искусственных керамических вяжущих муллитокарбидокремниевых состава и композитов на их основе / *С. В. Зайцев, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 2. — С. 46–49.

22. **Zaitsev, S. V.** Artificial ceramic binders based on silicon and silicon carbide for silicon-carbide refractories in a nitride matrix / *S. V. Zaitsev, E. A. Doroganov, V. A. Doroganov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 439–444.

**Зайцев, С. В.** Искусственные керамические вяжущие на основе кремния и карбида кремния для карбидокремниевых огнеупоров на нитридной связке / *С. В. Зайцев, Е. А. Дороганов, В. А. Дороганов* [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 9. — С. 25–30.

23. **Pivinskii, Yu. E.** Rheological and binding properties of high-alumina suspensions / *Yu. E. Pivinskii, P. L. Mityakin* // *Refractories.* — 1981. — Vol. 22, № 5/6. — P. 292–298.

**Пивинский, Ю. Е.** Реологические и вяжущие свойства высокоглиноземистых суспензий / *Ю. Е. Пивинский, П. Л. Митякин* // *Огнеупоры.* — 1981. — № 5. — С. 48–52.

24. **Пивинский, Ю. Е.** Керамические вяжущие и керамобетоны / *Ю. Е. Пивинский.* — М. : Металлургия, 1990. — 270 с.

25. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологии в силикатном материаловедении. Т. 3 / *Ю. Е. Пивинский.* — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с. ■

Получено 17.04.20

© Ю. Е. Пивинский, М. А. Скуратов, В. А. Дороганов, Е. А. Дороганов, 2020 г.

Д. т. н. **В. Ю. Бажин** (✉), **М. В. Глазьев** (✉)

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет»,  
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.1+628.4.038]:669.041

## КОМБИНИРОВАННЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ДОБАВКОЙ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

Комбинированные огнеупорные материалы благодаря своим физико-механическим свойствам и высокой стойкости широко применяются в последнее время в металлургических агрегатах при резких изменениях их температурного режима, а также при длительном простое или временном отключении. Кремнеземистый огнеупор может быть получен из глины, шамота с добавкой отходов кремниевого производства (микросилики), а также с добавкой отходов производства фтористого алюминия (кремнегеля). В ходе исследования подготовлены образцы огнеупоров с разным содержанием модифицирующих добавок техногенных отходов в виде микросилики и кремнегеля. Изучены физико-механические характеристики образцов. Рассмотрены примеры использования микросилики и кремнегеля и на основе полученных результатов предложен оптимальный состав, который обеспечивает высокую прочность и теплопроводность огнеупорного материала. Улучшенные характеристики позволяют предположить, что микросилика и кремнегель могут быть использованы в качестве сырья для изготовления комбинированных огнеупорных материалов.

**Ключевые слова:** огнеупорный материал, микросилика, кремнегель, техногенные отходы, кристаллическая фаза, модифицирующие добавки.

**К**ремнеземистые огнеупоры, выпускаемые обычно в виде формованных изделий, а также сыпучих порошков (литейные изделия), обладают превосходной термостойкостью к ударам, особенно в определенном температурном диапазоне [1–3]. Несмотря на небольшое сокращение их использования в последние десятилетия кремнеземистые огнеупоры по-прежнему актуальны. Они используются в кровельных конструкциях стекловаренных печей, в коксовых печах, для изготовления воздухонагревателей доменных печей, в некоторых конструктивных элементах печей для обжига керамики, а также в печах по производству цветных металлов [4].

При анализе технических решений по вещественному составу масс и способов получения огнеупоров обнаруживается отсутствие комплексного решения по формированию текстуры масс и структуры огнеупорного материала. Выдвигаются и предлагаются направления, касающиеся улучшения физико-технических и

потребительских свойств огнеупоров за счет использования исходных компонентов высокой чистоты, введения различных добавок, связующих, а также нанодобавок оксидов, карбидов, углерода. В многокомпонентных системах, содержащих огнеупорный наполнитель разных фракций, углеродистый компонент, антиокислительную добавку, пластификаторы и другие ингредиенты, возникают серьезные технологические проблемы с равномерным и воспроизводимым распределением этих ингредиентов в объеме смеси. По мере взаимодействия ингредиентов происходит изменение физико-химических свойств образующейся массы, что сопровождается существенными колебаниями в физико-технических показателях огнеупора [5].

Как известно, в последние годы объем мирового производства технического (металлургического) кремния составил около 2,8 млн т/год [6]. Потребление кремния, а также объем его мировой торговли за последние 10 лет растут. В процессе производства 1 т металлургического кремния на предприятиях образуется 400–450 кг кремниевой пыли (микросилики). Из-за отсутствия газоочистных сооружений 30–40 % ее выбрасывается через фанарные выбросы, другая часть осаждается на производственных территориях и собирается в тару (типа биг-бэг). В настоящее время в России не существует технологий полной утилизации и переработки микросилики

✉  
В. Ю. Бажин  
E-mail: bazhin-vyu@pers.spmi.ru  
М. В. Глазьев  
E-mail: max77741@gmail.com

в производстве металлургического кремния; ее частичное использование в некоторых отраслях промышленности составляет не более 10 %.

Сырье, необходимое для получения кремнегеля, — фтористый алюминий  $\text{AlF}_3$ . В природе  $\text{AlF}_3$  не встречается, производится искусственно разными способами. Он образуется также как сопутствующий продукт при переработке фторсодержащего сырья на заводах минеральных удобрений. Потребность российского рынка в этом сырье обеспечивается отечественными компаниями, такими как «ФосАгро» и РУСАЛ. В настоящее время кремнегель практически не применяется и сбрасывается в отвалы или шламонакопители [7].

Утилизацию и использование отходов кремниевоего производства (микросилики), а также отходов производства фтористого алюминия (кремнегеля) следует рассматривать как важное направление получения материальных ресурсов и повышения экологической безопасности прилегающих территорий.

## МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Оксид кремния в составе отходящих печных газов образуется в зоне высоких температур, частично улавливается на колошнике печи углеродом восстановителя; часть его выделяется с колошника печи. За пределами колошника температура отходящих печных газов резко снижается. Ниже 1100 °C происходит реакция диспропорционирования газообразного оксида кремния на твердые диоксид кремния и элементарный кремний; последний окисляется за счет атмосферного кислорода до образования твердого диоксида кремния. В результате протекания этих реакций в отходящих печных газах образуются мелкие частицы твердого диоксида кремния. Совместно с оксидами других элементов (кальция, магния, алюминия, железа, титана, фосфора и т. д.), а также с мелкими углеродистыми частицами образовавшийся диоксид кремния образует пыль, которая вместе с печными газами поступает на газоочистные установки и собирается в рукавные фильтры. Предпринимались неоднократные попытки окусования сухой пыли и возвращения ее в собственное производство в качестве источника кремния [8–11]. Однако эти попытки из-за специфических условий восстановительных процессов при выплавке металлургического кремния всегда приводили к ухудшению технико-экономических показателей.

Известна мировая практика использования пыли газоочисток при производстве металлургического кремния и других подобных сплавов, в качестве сырья в целом ряде производств, в виде товарного продукта — микросилики [12–15]. Особенно широкое применение микросилика находит в строительной индустрии Европы и Аме-

рики с вовлечением ее в производство бетонов нового поколения со специальными свойствами [16–18]. Следует выделить несколько объектов, построенных в последние годы с применением высокопрочных бетонов из микросилики: комплекс высотных зданий в Чикаго; тоннель под Ла-Маншем; мост через пролив Нортумберленд в Канаде; норвежские морские буровые платформы в Северном море; торгово-рекреационный комплекс на Манежной площади; Ульяновская эстакада; шумозащитные стенки, эстакады и путепроводы МКАД; подземный комплекс «Парк-Сити» ММДЦ «Москва-Сити» [19, 20].

Кроме того, микросилика применяется в производстве сухих строительных смесей, удобрений в резинотехнической промышленности и в металлургии (в частности, как утеплитель сталеразливочных и промежуточных ковшей при разливке стали), как компонент при производстве огнеупорных изделий и масс [16, 20, 21]. Перспективным также является использование микросилики для получения диоксида кремния высокой чистоты. Многие аналитики и исследователи называют диоксид кремния «материалом двадцать первого века» с различной гаммой применения в качестве наполнителя при производстве резины, катализаторов, сорбентов, в электронной промышленности, в нанотехнологиях и т. д. [21]. Использование и очистка исходного металлургического отхода обеспечит значительный экономический и экологический эффект.

## СВОЙСТВА МИКРОСИЛИКИ И КРЕМНЕГЕЛЯ

Результаты исследований отобранных образцов кремниевой пыли показали, что она представляет собой мелкие шарообразные частицы аморфного кремния. По данным гранулометрического анализа, который был проведен на приборе Mastersizer-3000, размер большинства частиц микросилики не превышает 2 мкм, а средний размер частиц составляет около 1 мкм. Частиц размерами более 50 мкм в неуплотненной кремниевой пыли практически нет. Ниже приведен гранулометрический состав пыли (после длительного хранения и процессов самокоагуляции):

|                                   |                 |
|-----------------------------------|-----------------|
| Отдельные наночастицы <1 мкм..... | Не менее 63,5 % |
| Агломераты:                       |                 |
| мелкие, >1 мкм.....               | Не более 30,0 % |
| средние, >10 мкм.....             | Не более 5,0 %  |
| крупные, >45 мкм.....             | Не более 1,5 %  |

Химический анализ микросилики проводили с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра. Установлено, что кремниевая пыль содержит более 96 %  $\text{SiO}_2$  (табл. 1), количество которого почти аналогично количеству  $\text{SiO}_2$ , присутствующего в кварце.

На анализаторе частиц Analysette 22 был проведен микроструктурный анализ микросилики



Таблица 1. Химический состав микросилики

| Вещество                       | Массовая доля, % | Вещество                      | Массовая доля, % |
|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | Не менее 96      | MgO                           | Не более 0,2     |
| CaO                            | Не более 0,5     | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | –                |
| K <sub>2</sub> O               | Не более 0,4     | Cl                            | –                |
| Na <sub>2</sub> O              | Не более 0,1     | H <sub>2</sub> O              | Не более 0,3     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Не более 0,1     | SiC                           | –                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Не более 0,4     | C <sub>своб</sub>             | –                |

(рис. 1). Видно, что частицы микросилики обладают выраженной рельефной структурой и высокой активной поверхностью. Внутренняя часть кремниевой пыли является пористой, что способствует повышению удельной поверхности частиц. Высокая удельная поверхность частиц может привести к появлению активной поверхности в процессе реакций, при которых могут образовываться фазы с участием ускоренной кинетики. Углерода в микросилике выявлено не было. Частицы SiO<sub>2</sub> с высокой удельной поверхностью влияют на модифицирование огнеупоров.

Результаты рентгенофазового анализа частиц микросилики показали, что в ней присутствует аморфный кремний. Аморфные материалы имеют внутреннюю структуру, выполненную из взаимосвязанных материалов, образующих структурный блок. Для определения химического состава кремнегеля использовали растровый электронный микроскоп JSM-6460 LV. В ходе обработки результатов измерения был определен состав образца. Электронные изображения частиц кремнегеля показаны на рис. 2 [22]. Средний размер частиц составил 57,6 мкм.

В работе использовали также обожженную огнеупорную глину с высоким содержанием кремния и глинозема. После сушки глинистые материалы восстанавливают свои когезионные свойства и связывают все компоненты композиции вместе. Химический состав глины, мас. %: SiO<sub>2</sub> 53,45, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 33,21, Na<sub>2</sub>O 1,28, K<sub>2</sub>O 0,72, MgO 0,69, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,42, TiO<sub>2</sub> 0,07.

## ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ К ИССЛЕДОВАНИЯМ

Образцы 1–6 готовили из смеси кварца, микросилики (и кремнегеля), глины и шамота (табл. 2). Размер частиц исходных материалов, мкм: кварц 90, микросилика 1, кремнегель 60, глина 160, шамот 1000. В шихту добавляли небольшое количество воды (15–20 %), полученную массу укладывали в прямоугольную форму размерами 40×10 мм и прессовали под давлением 120 МПа. Образцы сушили в электрической воздушной печи при 120 °С в течение 1 сут с последующим спеканием в печи (4 ч) и далее при 1200 °С (5 ч). Период замачивания сухой смеси выдерживали 2 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры (8 ч).

Для исследования характеристик спеченных образцов использовали рентгеноструктурный анализ (скорость сканирования 5 град/мин в диа-

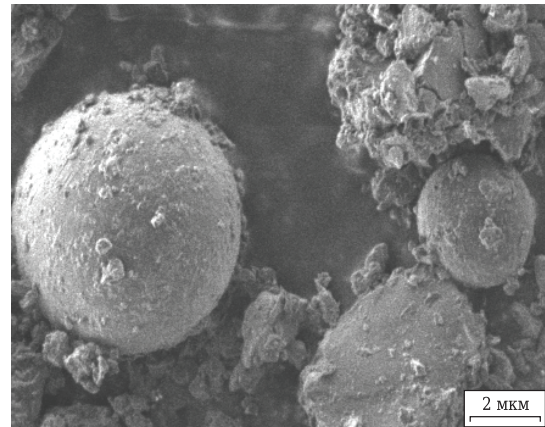
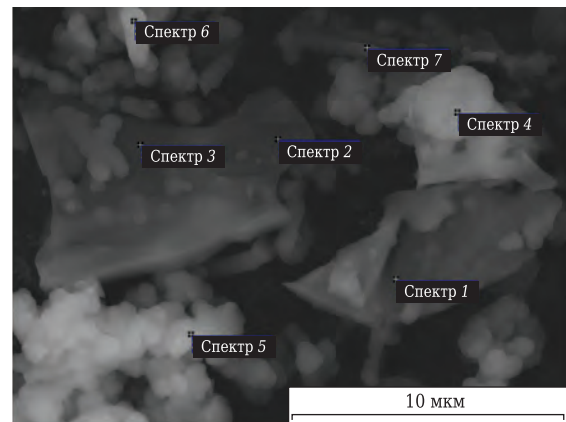


Рис. 1. Микроструктура микросилики



| Спектр | O, %  | F, %  | Mg, % | Al, % | Si, % | S, % | Ca, % | Cu, % | Ba, % |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| 1      | 58,36 | 5,44  | –     | 0,19  | 35,62 | –    | –     | 0,39  | –     |
| 2      | 59,11 | 13,79 | –     | 0,36  | 26,69 | 0,04 | –     | –     | –     |
| 3      | 59,20 | 10,17 | –     | 0,21  | 30,42 | –    | –     | –     | –     |
| 4      | 59,04 | 10,04 | 0,14  | 0,81  | 29,65 | –    | 0,18  | 0,14  | –     |
| 5      | 59,55 | 10,20 | –     | 0,25  | 29,99 | –    | –     | –     | –     |
| 6      | 61,53 | 11,63 | –     | 0,29  | 26,56 | –    | –     | –     | –     |
| 7      | 63,23 | 12,29 | –     | 0,26  | 24,22 | –    | –     | –     | –     |
| 8      | 57,16 | 11,23 | 0,06  | 1,28  | 24,55 | 1,46 | 0,12  | –     | 4,12  |
| 9      | 53,98 | 10,55 | –     | 5,61  | 14,07 | 3,94 | 0,38  | 0,12  | 11,35 |
| 10     | 64,20 | 7,53  | –     | 15,44 | 12,46 | –    | –     | 0,37  | –     |
| 11     | 60,86 | 9,46  | –     | 7,28  | 21,48 | 0,27 | –     | –     | 0,64  |
| 12     | 60,75 | 11,84 | –     | 0,26  | 27,14 | –    | –     | –     | –     |
| 13     | 71,32 | –     | 1,49  | 1,09  | 26,10 | –    | –     | –     | –     |

Рис. 2. Электронные изображения частиц кремнегеля

пазоне от 10 до 100 °С), сканирующую электронную микроскопию (микроскоп EVO 18-2045, Karl Zeiss, Германия). Пористость и насыпную плотность измеряли методом Архимеда по ASTM C20 [23], линейную усадку — по ASTM C356-10 [24], предел прочности при сжатии — по ASTM C133 [25]. Теплопроводность образцов измеряли методом горячей поперечной проволоки [26].

Таблица 2. Состав исследуемых образцов, %\*

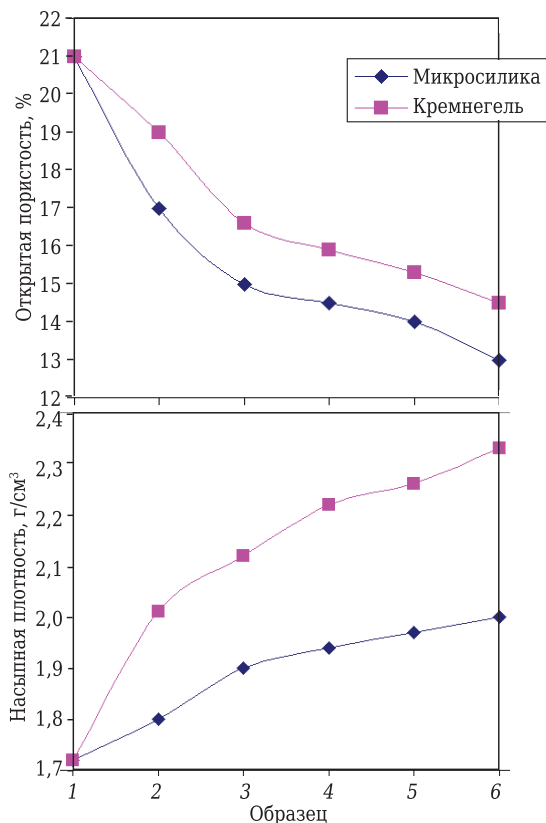
| Образец | Кварц | Микросилика/кремнегель |
|---------|-------|------------------------|
| 1       | 50    | 0                      |
| 2       | 40    | 10                     |
| 3       | 30    | 20                     |
| 4       | 20    | 30                     |
| 5       | 10    | 40                     |
| 6       | 0     | 50                     |

\* Во всех образцах содержалось 40 % глины и 10 % шамота.

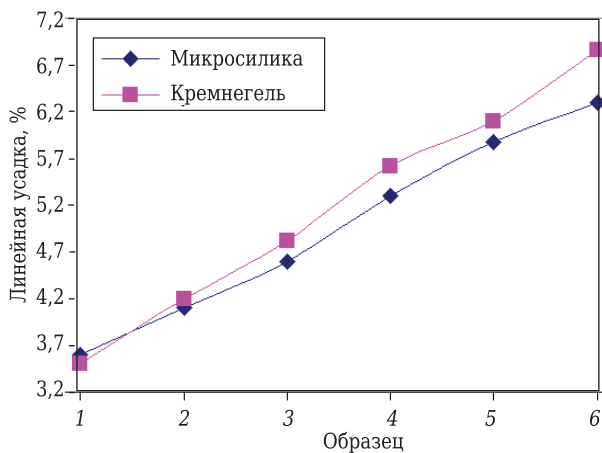
# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты измерения открытой пористости и насыпной плотности спеченных образцов показаны на рис. 3.

При замене кварца микросиликой (кремнегелем) происходят значительное снижение пористости и повышение насыпной плотности образцов. Замена в тугоплавком образце обычного источника кремния на активный приводит к уменьшению пространства между частицами и микропорами, в результате чего образцы



**Рис. 3.** Открытая пористость и насыпная плотность опытных образцов, спеченных при 1200 °С



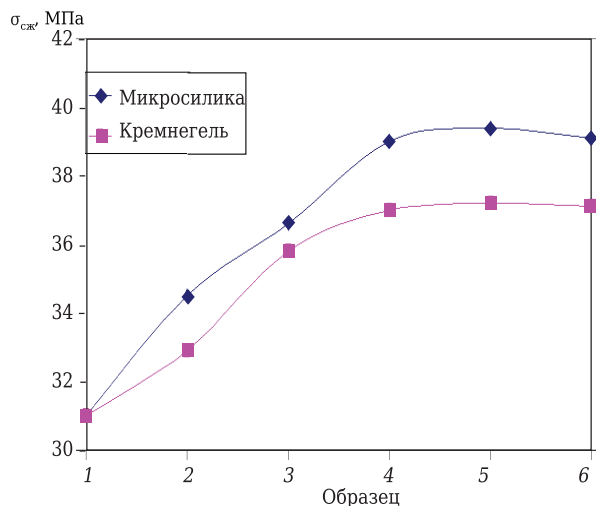
**Рис. 4.** Линейная усадка опытных образцов, спеченных при 1200 °С

лучше уплотняются при спекании. Линейная усадка образцов показана на рис. 4. Видны снижение пористости и уменьшение доли пустот за счет увеличения числа поверхностных контактов и пространства между частицами в процессе спекания, а также за счет того, что аморфный кремний, присутствующий в микросилике (кремнегеле), при спекании образцов переходит в кристаллическую форму.

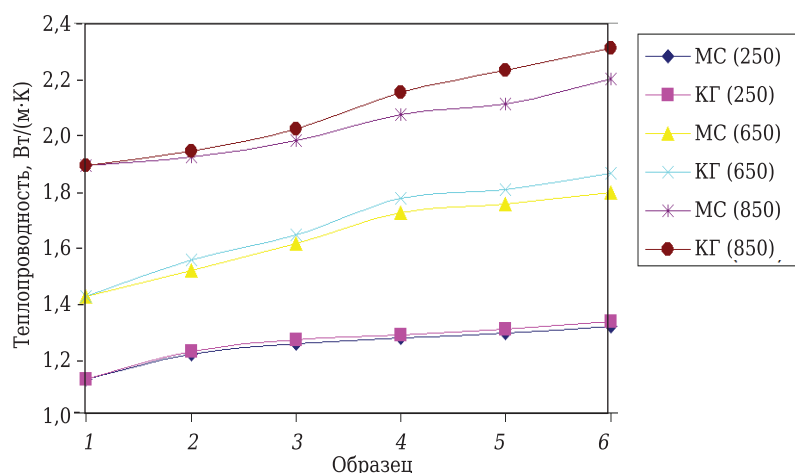
Образцы показали очень хороший предел прочности при сжатии (рис. 5). Увеличение  $\sigma_{сж}$  можно наблюдать при замене кварца на микросилику (кремнегель) от 10 до 30 %; дальнейшее увеличение прочности незначительно. Это объясняется тем, что после уплотнения материала за счет удаления пор микросилика (кремнегель) и кварц переходят в одну и ту же кристаллическую фазу, что в дальнейшем практически не приводит к упрочнению образцов.

Как известно, теплопроводность особенно важна для огнеупоров, работающих при значительных температурных перепадах [26]. Теплопроводность образцов измеряли при 250, 650 и 850 °С (рис. 6). Теплопроводность огнеупоров зависит в основном от их химического и минерального состава, температуры службы, а также от присутствия в их составе стеклофазы.

Один из способов передачи тепла через твердое тело заключается в передаче энергии между вибрирующими атомами. При низких температурах (до 400 °С) энергия проходит преимущественно через материал, называющийся фоном, посредством колебания кристаллической решетки со скоростью звука. В общем случае с повышением температуры наблюдается уменьшение фононной проводимости в кристаллических материалах, а рассеивание увеличивается. При более высоких температурах фононная проводимость, называемая излучением, становится преобладающим механизмом передачи энергии.



**Рис. 5.** Предел прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  опытных образцов, спеченных при 1200 °С



**Рис. 6.** Теплопроводность опытных образцов, измеренная при 250, 650 и 850 °C

Увеличение теплопроводности с ростом температуры измерения наблюдалось во всех образцах. Замена кварца на микросилику (кремнегель) в огнеупорном материале не оказывает никакого значимого влияния на теплопроводность. Тем не менее удаление пор и уве-

личение компактности частиц приводят к увеличению теплопроводности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокопрочный огнеупорный материал был подготовлен с использованием отходов кремниевого производства — микросилики, а также отходов производства фтористого алюминия — кремнегеля. Частичная замена кварца на микросилику и кремнегель обеспечивает лучшее уплотнение материала и его более высокую прочность. В результате уменьшения пористости теплопроводность материала также немного

увеличилась. Использование в огнеупорном материале около 30 % отходов микросилики и кремнегеля показало, что эти компоненты могут быть использованы в качестве добавки при получении кремнеземистых огнеупоров для металлургических агрегатов.

## Библиографический список

1. **Стрелов, К. К.** Теоретические основы технологии огнеупорных материалов / К. К. Стрелов. — М.: Металлургия, 1985. — 480 с.
2. **Стрелов, К. К.** Технология огнеупоров; 4-е изд. / К. К. Стрелов, И. Д. Кащеев, П. С. Мамыкин. — М.: Металлургия, 1988. — 528 с.
3. **Perepelitsyn, V. A.** Secondary mineral resources for refractory manufacture. Part 1. Silica technogenic materials / V. A. Perepelitsyn, F. L. Kapustin, A. A. Ponomarenko [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 259–268.
4. **Перепелицын, В. А.** Вторичные минеральные ресурсы для производства огнеупоров. Часть 1. Кремнеземистые техногенные материалы / В. А. Перепелицын, Ф. Л. Капустин, А. А. Пономаренко [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 5. — С. 7–16. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2017-5-7-16>.
5. **Heimann, R. B.** Classic and advanced ceramics — from fundamentals to applications / R. B. Heimann. — Wiley-VCH, Weinheim, 2010. — P. 76–81.
6. **Суворов, С. А.** Формирование текстуры массы и структуры материала периклазового карбонированного огнеупора: тез. докл. Междунар. конф. огнеупорщиков и металлургов (6–7 апреля 2017 г., Москва) / С. А. Суворов, В. В. Козлов, С. Н. Бочаров, Н. В. Арбузова // *Новые огнеупоры.* — 2017. — № 3. — С. 59.
7. Источники: [<http://xn--80aplem.xn--plai/analytics/Mirovoj-rynok-kremnia/>].
8. **Ширинова, Д. Б.** Переработка отхода производства фтористого алюминия на целевой продукт / Д. Б. Ширинова // *Наука, техника и образование.* — Иваново: Олимп, 2017. — С. 107–115.
9. **Каприелов, С. С.** Эффективный путь утилизации ультрадисперсных продуктов газоочистки печей /

- С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, В. М. Газизулин, Ю. Н. Воронов // *Сталь.* — 1992. — № 5. — С. 83–85.
9. **Батраков, В. Г.** Эффективность применения ультрадисперсных отходов ферросплавного производства / В. Г. Батраков, С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд // *Бетон и железобетон.* — 1989. — № 8. — С. 24, 25.
10. **Каприелов, С. С.** Использование отходов производства ферросплавов / С. С. Каприелов, А. В. Шейнфельд, А. И. Твердоступов, Ю. Ф. Телков // *Шахтное строительство.* — 1990. — № 9. — С. 26–28.
11. **Mann, V.** SPL recycling and Re-processing / V. Mann, V. Pingin, A. Zherdev [et al.] // *Light Metals. The Minerals, Metals & Materials Series.* — 2017. — P. 571–578.
12. **Nemchinova, N. V.** Utilization of dust from silicon production / N. V. Nemchinova, G. G. Mineev, A. A. Tyutrin, A. A. Yakovleva // *Steel in Translation.* — 2017. — Vol. 47, № 12. — P. 763–767.
13. **Kondrat'ev, V. V.** New production solutions processing silicon and aluminum production waste / V. V. Kondrat'ev, N. V. Nemchinova, N. A. Ivanov [et al.] // *Metallurgist.* — 2013. — Vol. 57, № 5/6. — P. 455–459.
14. **Sergeev, V. A.** Processing of technogenic lead-containing intermediates using complexing agents solutions / V. A. Sergeev, Yu. F. Sergeeva, S. V. Mamyachenkov [et al.] // *Metallurgist.* — 2013. — Vol. 57, № 1/2. — P. 80–82.
15. **Полях, О. А.** Применение техногенных отходов металлургических предприятий для производства карбида кремния / О. А. Полях, В. В. Руднева, Н. Ф. Якушевич [и др.] // *Изв. вузов. Черная металлургия.* — 2014. — № 8. — С. 5–12.
16. **Ягафарова, С. Т.** Исследование возможности использования отходов производства в качестве сырья для строительных материалов / С. Т. Ягафарова, Р. Н. Ширяева // *Современная парадигма естественных и*



технических наук : сб. науч. тр. по материалам Международ. науч.-практической конф. ; под общ. ред. Е. П. Ткачевой. — Белгород, 2019. — С. 39–42.

17. **Алехин, Ю. А.** Зарубежный опыт использования отходов в производстве строительных материалов / Ю. А. Алехин // Промышленность строительных материалов. Серия 11. Использование отходов, попутных продуктов в производстве строительных материалов и изделий. Охрана окружающей среды : экспресс-информ. Отечественный опыт. — М. : ВНИИЭСМ, 1987. — Вып. 9. — С. 3, 4.

18. **Stonis, R.** Study of the effect of replacing microsilica in heat-resistant concrete with additive based on metakaolin / R. Stonis, I. Pundiene, V. Antonovich [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 232–237.

**Стонис, Р.** Исследование эффекта замены микрокремнезема в составе жаростойкого бетона добавкой на основе метакаолина / Р. Стонис, И. Пундиене, В. Антонович [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 6. — С. 43–48. <https://DOI.org/10.17073/1683-4518-2013-6-43-48>.

19. **Мункхтувшин, Д.** Опыт применения добавок микро- и наносилики из отходов кремниевого производства в бетонных технологиях / Д. Мункхтувшин, В. Б. Балабанов, К. Н. Пуценко // Изв. вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. — 2017. — Т. 7, № 3 (22). — С. 107–115.

20. **Корниенко, П. В.** Опыт использования отходов металлургического производства в качестве компонентов жаростойких бетонов / П. В. Корниенко, Л. В. Горшкова, Г. В. Гакштетер // Технологии бетонов. — 2013. — № 10. — С. 29–33.

21. **Sumitha, V.** Study on behaviour of self-healing concrete using silica gel / V. Sumitha, P. T. Ravichandran,

K. Divya Krishnan // Int. J. Eng. Technol. — 2018. — Vol. 7, № 2.12. — С. 411–414.

22. **Бажин, В. Ю.** Исследование свойств тампонажных растворов с добавкой отходов производства фтористого алюминия / В. Ю. Бажин, М. В. Двойников, М. В. Глазьев, А. А. Куншин // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море (РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина). — Москва, 2020. — С. 39–42.

23. **ASTM C20.** Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Modulus of Burned Refractory Brick and Shapes, ASTM International, 2010.

24. **ASTM C356-10.** Standard Test Method for Linear Shrinkage of Preformed High-Temperature Thermal Insulation Subjected to Soaking Heat, ASTM International, 2010.

25. **ASTM C133.** Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, ASTM International, 2015.

26. **Vartanyan, M. A.** Study of heat insulation material thermal conductivity by a hot-wire method / M. A. Vartanyan, R. I. Gerasimov, O. V. Pyren'kin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57, № 3. — P. 332, 333.

**Вартанян, М. А.** Исследование теплопроводности теплоизоляционных материалов методом горячей проволоки / М. А. Вартанян, Р. И. Герасимов, О. В. Пыренькин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 6. — С. 67, 68. <https://DOI.org/10.17073/1683-4518-2016-6-67-68>. ■

Получено 24.05.20

© В. Ю. Бажин,  
М. В. Глазьев, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



## 12-я Международная конференция по нанонауке, нанотехнологиям и перспективным материалам (IC2NAM2021)

26–27 марта 2021 г.  
Тайпей, Тайвань

IC2NAM --- это престижная конференция, организованная для предоставления отличной международной платформы для ученых, исследователей, инженеров, работников промышленных предприятий, а также подающих надежды студентов всего мира, для обмена знаниями и результатами исследований с мировыми экспертами.

<http://iser.co/Conference2021/Taiwan/1/IC2NAM/>



И. М. Беляев<sup>1</sup> (✉), к. х. н. П. В. Истомин<sup>1</sup>, к. х. н. Е. И. Истомина<sup>1</sup>,  
к. т. н. А. С. Лысенков<sup>2</sup>, К. А. Ким<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения  
имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

УДК 666.3:546.883'261]:662.8.055.3

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТАНТАЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГАЗОМ SiO

Исследован процесс химической модификации порошков карбида тантала путем их силицирования в газовой атмосфере SiO при 1400 °С. Исследовано спекание химически модифицированных порошков карбида тантала методом горячего прессования при 1700 °С и давлении 25 МПа. Изучены фазовый состав, микроструктурные особенности и прочностные характеристики полученной высокоплотной керамики на основе химически модифицированных порошков карбида тантала.

**Ключевые слова:** карбид тантала, силицирование, силициды тантала, горячее прессование, керамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Карбид тантала (TaC) является одним из самых тугоплавких соединений. Благодаря чрезвычайно высокой температуре плавления (~ 3880 °С), повышенному модулю упругости (до 500 ГПа), высокой твердости (15–19 ГПа) и устойчивости к химическим воздействиям TaC используют при производстве высокотемпературных материалов для авиационной и космической промышленности. Кроме того, он применяется в производстве твердосплавных режущих инструментов, электротехнике, атомной промышленности [1–9].

Порошки карбида тантала тяжело спечь до беспористого состояния, поэтому для получения высокоплотной беспористой керамики на их основе используют методы горячего прессования или искрового плазменного спекания при температуре 2000–2300 °С и давлении 30–40 МПа [10–17]. Однако даже высокие температуры не гарантируют улучшения спекаемости порошков TaC из-за низкого коэффициента самодиффузии и наличия сильной ковалентной связи. К тому же быстрый рост зерен TaC в процессе спекания приводит к появлению в матери-

але остаточных пор, которые трудно удаляются в дальнейшем даже при длительном спекании. Известно, что введение спекающих добавок, таких как Si, SiC, TaB<sub>2</sub>, TaSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, позволяет существенно улучшить процесс спекания порошков TaC до беспористого состояния и снизить параметры термобарического воздействия [18–22]. Кроме того, показано положительное влияние добавок графита и B<sub>4</sub>C на уплотнение порошка TaC за счет удаления оксидных примесей [23].

Альтернативным подходом к улучшению спекаемости порошков TaC является их химическое модифицирование, заключающееся в предварительном силицировании газом SiO спекаемых порошков. Ранее исследована [24] эффективность данного подхода при спекании порошков карбида титана (TiC). Было показано, что предварительное силицирование порошков TiC газом SiO благодаря образованию на поверхности частиц МАХ-фазы Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> способствует спеканию порошков до состояния высокоплотной керамики при более низких параметрах термобарического воздействия ( $T = 1600$  °С,  $P = 20$  МПа). Было исследовано силицирование порошков карбида тантала газом SiO и установлено [25], что этот процесс сопровождается образованием силицидов тантала Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TaSi<sub>2</sub>. Поскольку они традиционно используются в качестве спекающих добавок, следует ожидать, что такая предварительная модифицирующая обработка позволит улучшить спекание порошка TaC. Кроме того, силицирование газом SiO имеет существенное



И. М. Беляев

E-mail: 987ilya@gmail.com

преимущество по сравнению с введением спекающей добавки путем механического смешивания, поскольку силицирующая обработка может обеспечить значительно более равномерное распределение кремнийсодержащих фаз в спекаемом порошке.

Таким образом, цель настоящей работы — исследование влияния химического модифицирования порошков TaC на процессы их спекания и прочностные характеристики полученной керамики.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов были использованы: коммерческий порошок TaC (параметр кристаллической решетки  $a = 0,4453$  нм, ТУ 6-09-03-33-75), активированный уголь марки БАУ-А (содержание углерода в минеральной части не менее 99 %), порошок кремния (х. ч.), порошок диоксида кремния (ч. д. а., ГОСТ 9428-73). В качестве реакционного источника газовой атмосферы SiO использовали эквимольную смесь порошков Si и SiO<sub>2</sub>, полученную механическим перемешиванием.

Для силицирования были использованы исходный порошок TaC (обозначение КТ-I) и порошок TaC, предварительно подшихтованный углеродом (обозначение КТ-II). Образец КТ-II получали следующим образом: порошки TaC и активированного угля смешивали, перетирали и компактировали с добавкой поливинилового спирта в качестве временной технологической связки. Затем полученный компакт прокаливали в вакуумной печи при 1550 °С в течение 1 ч в условиях вакуума.

Химически модифицированные порошки получали силицированием порошков TaC (КТ-I и КТ-II) в газовой атмосфере SiO. Силицирование проводили в лабораторном реакторе, обеспечивающем равномерное распределение потока газа SiO над зоной реакции и защиту печного оборудования от нежелательного воздействия

SiO. Схема реактора показана на рис. 1. Реактор состоял из пяти последовательно поставленных друг на друга корундовых тиглей марки КВПТ тарельчатой формы, в каждый из которых помещали 5 г порошка TaC (общее количество загруженного порошка TaC 25 г). В эти же тигли устанавливали также тигли меньшего размера с реакционной порошковой смесью (Si + SiO<sub>2</sub>) массой 0,4–1,6 г (общее количество загруженной порошковой смеси 2–8 г). Полученную сборку из тиглей накрывали корундовым колпаком для локализации образующегося газа SiO и его равномерного распределения в объеме реактора. В качестве поглотителя остаточного газа SiO использовали металлический титан, обеспечивающий высокую степень химического связывания SiO [26]. Термообработку образцов проводили в вакуумной шахтной электропечи при непрерывном откачивании газообразных продуктов. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 500 °С/ч, изотермическую выдержку при 1400 °С в течение 1 ч, охлаждение со скоростью 500 °С/ч до 700 °С и далее свободное охлаждение с выключенной печью.

Силицированные и исходные порошки TaC спекали методом одноосного горячего прессования в графитовой пресс-форме при 1700 °С в течение 1 ч при механической нагрузке 25 МПа в условиях динамического вакуума. Режим горячего прессования включал механическое нагружение образца до 25 МПа, нагрев со скоростью 2000 °С/ч до 1600 °С, далее нагрев со скоростью 1500 °С/ч до 1700 °С, изотермическую выдержку в течение 1 ч, охлаждение со скоростью 4000 °С/ч, снятие с образца механической нагрузки. В ходе горячего прессования вели запись перемещения подвижного пуансона для контроля линейной усадки образцов. Кривые уплотнения порошков определяли по разности между кривыми перемещения подвижного пуансона, полученными в экспериментах с образцом и без образца (холостой эксперимент). Плотность образцов  $\rho(t)$  и фактор уплотнения  $DF(t)$  вычисляли как функцию времени по следующим формулам:

$$\rho(t) = \frac{\rho_f h_f}{h_f + s_f - s(t)}, \quad (1)$$

$$DF(t) = \frac{\rho(t) - \rho(0)}{\rho_{th} - \rho(0)}, \quad (2)$$

где  $\rho_f$  — конечная объемная плотность;  $h_f$  — конечная высота образца;  $s_f$  — конечная линейная усадка образца;  $s(t)$  — линейная усадка при горячем прессовании;  $\rho_{th}$  — теоретическая плотность образца;  $\rho(0)$  — плотность образцов в начальный момент времени.

Фазовый состав порошков и керамики исследовали на дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu, Япония), Cu K $\alpha$ -излучение. Количественное со-

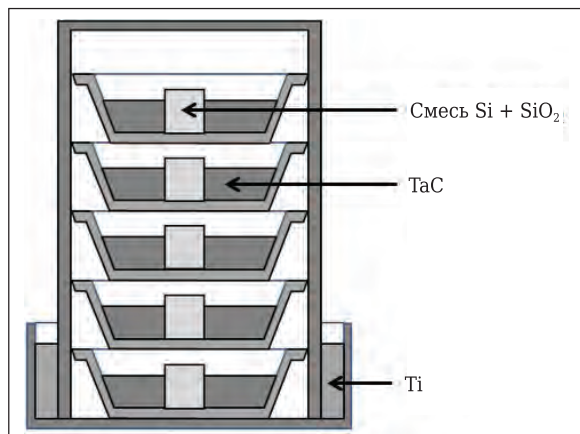


Рис. 1. Схема лабораторного реактора для силицирования порошка TaC



держание кристаллических фаз оценивали методом Ритвельда с помощью программы Powder Cell 2.4 [27]. Микроструктуру и локальный элементный состав порошков и керамики исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Vega3 SBU (Tescan, Чехия) совместно с энергодисперсионным спектрометром X-act (EDX). Трещиностойкость  $K_{Ic}$  и предел прочности при изгибе  $\sigma_{изг}$  измеряли на образцах размерами  $2 \times 2 \times 20$  мм с надрезом и без надреза по трехточечной схеме нагружения на разрывной машине Instron 5581, микротвердость  $HV$  — на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы порошков TaC после силицирования показаны на рис. 2, фазовый состав образцов приведен в табл. 1. Видно, что в результате силицирования порошков TaC в газовой атмосфере SiO при  $1400^\circ\text{C}$  происходит образование бескислородных кремнийсодержащих соединений — силицидов тантала  $Ta_5Si_3$  и  $TaSi_2$ . Их содержание зависит от исходной загрузки реакционной смеси (Si + SiO<sub>2</sub>), т. е. от количества газа SiO, поступившего в реакционную зону в ходе силицирования, и закономерно возрастает с увеличением загрузки. Интенсивность пиков  $Ta_5Si_3$  и  $TaSi_2$  на рентгенограммах закономерно возрастает с увеличением содержания соответствующих силицидов в образце. Максимальное содержание силицидов тантала в продуктах около 30 об. %. Полученные результаты согласуются с данными [25] и показывают, что силицирование порошков TaC в газовой атмосфере SiO описывается следующей реакцией:



Следует отметить, что в образцах КТС 1–КТС 3 присутствовали оба силицида тантала, тогда как образец КТС 4, полученный силицированием предварительно подшихтованного углеродом порошка TaC (образец КТ-II), содержал только один силицидный продукт  $TaSi_2$ . Отсутствие фазы  $Ta_5Si_3$  в КТС 4 объясняется тем, что в ходе силицирования она полностью расходовалась в результате протекания двух побочных химических реакций. Сначала свободный углерод, содержащийся в образце КТ-II, вступал в реакцию с газом SiO с образованием SiC:

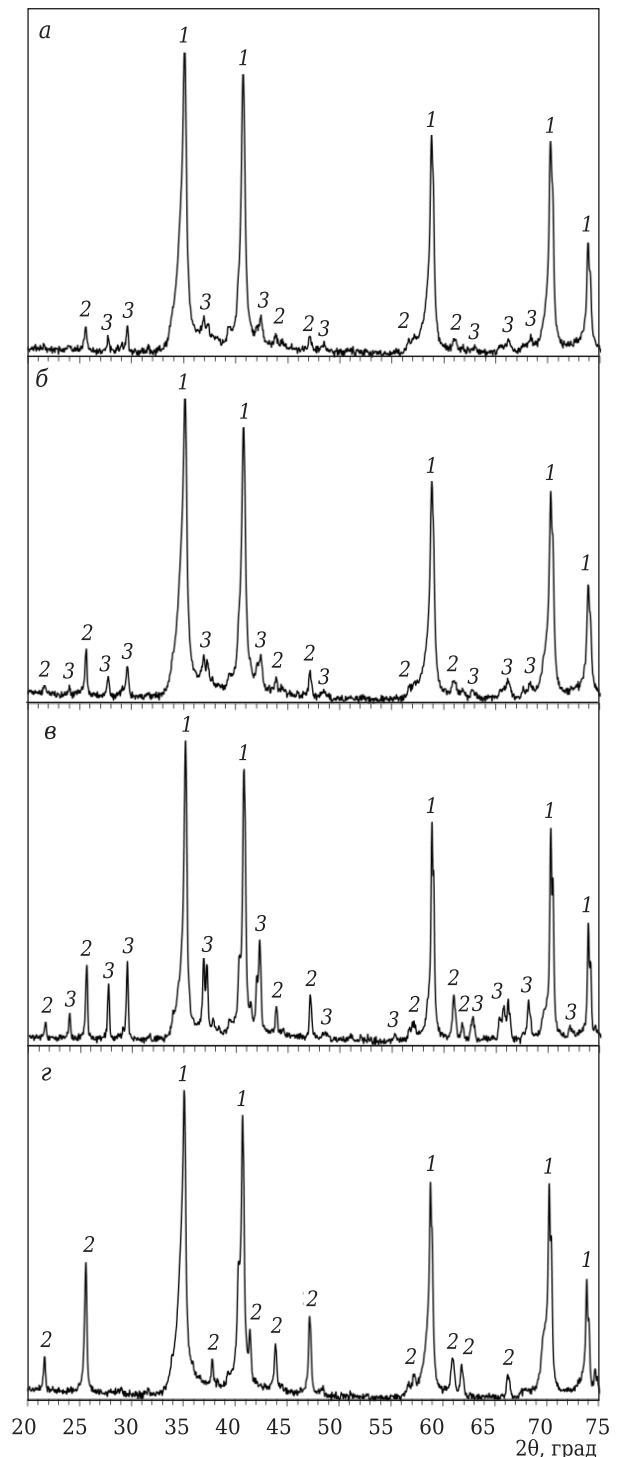
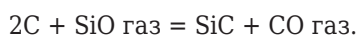


Рис. 2. Рентгенограммы порошка TaC после силицирования: а — образец КТС 1; б — образец КТС 2; в — образец КТС 3; з — образец КТС 4; 1 — TaC; 2 —  $TaSi_2$ ; 3 —  $Ta_5Si_3$

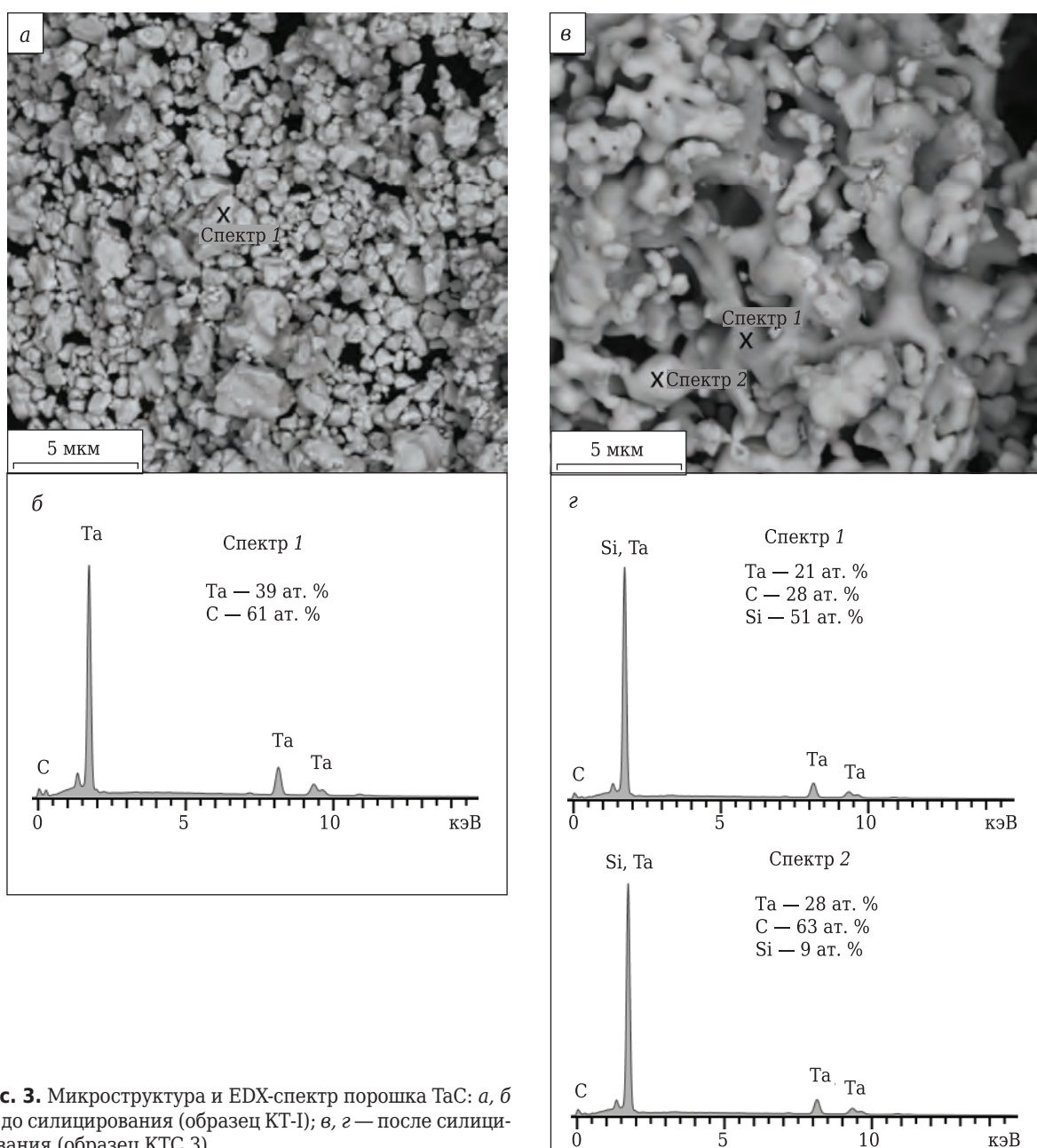
Таблица 1. Фазовый состав порошка TaC после силицирования в газовой атмосфере SiO

| Объект силицирования | Масса смеси (Si + SiO <sub>2</sub> ), г | Фазовый состав порошков, об. % |          |            | Обозначение образца |                            |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------|----------|------------|---------------------|----------------------------|
|                      |                                         | TaC                            | $TaSi_2$ | $Ta_5Si_3$ | после силицирования | после горячего прессования |
| КТ-I                 | 2                                       | 91                             | 4        | 5          | КТС 1               | КТС-ГП 1                   |
|                      | 3,5                                     | 78                             | 7        | 15         | КТС 2               | КТС-ГП 2                   |
|                      | 8                                       | 70                             | 10       | 20         | КТС 3               | КТС-ГП 3                   |
| КТ-II                | 8                                       | 70                             | 30       | —          | КТС 4               | КТС-ГП 4                   |

Далее SiC взаимодействовал с  $Ta_5Si_3$  по реакции  $3Ta_5Si_3 + 7SiC = 7TaC + 8TaSi_2$ .

Микроструктура, EDX-спектры и локальный элементный состав порошков TaC до и после силицирования показаны на рис. 3. Зерна порошка TaC после силицирования становятся существенно более округлыми и спекшимися между собой (см. рис. 3, в) по сравнению с зернами исходного порошка TaC, которые, напротив, имеют четко выраженные грани и слабо агломерированы друг с другом (см. рис. 3, а). Элементный анализ показал наличие обширных областей с высоким содержанием кремния в порошках карбида тантала, прошедших силицирующую обработку, что подтверждает образование силицид-

ных фаз в этих образцах. Следует отметить, что в EDX-спектрах линии кремния и тантала перекрываются, однако количественное содержание кремния в образцах КТС 1 – КТС 4 детектируется при расчете элементного состава порошков. Так, в образце КТС 3 содержание кремния на поверхности зерен достигает 50 ат. %. Представленные данные показывают, что силицидные фазы достаточно равномерно распределены по всему исследуемому материалу; при этом рост частиц силицидных фаз в ходе силицирования происходит непосредственно на поверхности частиц TaC (см. рис. 3, в, з). Такие морфологические особенности являются положительными и определяющими для дальнейшего спекания химически модифицированных порошков TaC



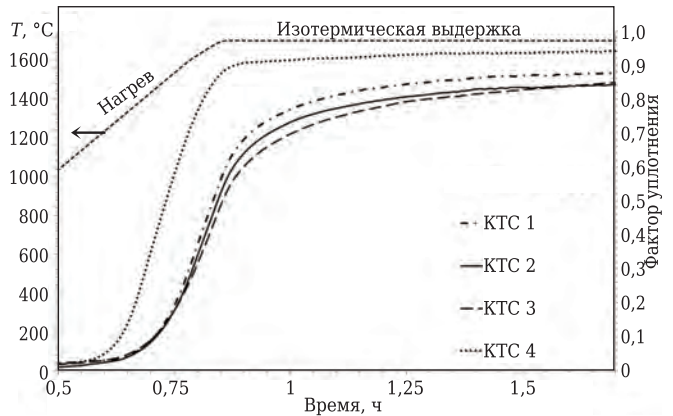
**Рис. 3.** Микроструктура и EDX-спектр порошка TaC: а, б — до силицирования (образец КТ-1); в, з — после силицирования (образец КТС 3)

до получения высокоплотной керамики методом горячего прессования.

Кривые уплотнения химически модифицированных порошков TaC (KTC 1–KTC 4), полученные в ходе горячего прессования, показаны на рис. 4. Установлено, что спекание порошка TaC, в котором не содержится фаза  $Ta_5Si_3$  (образец KTC 4), протекает лучше, чем у других образцов. Образец KTC 4 начинает уплотняться раньше остальных образцов (через 40 мин после начала нагрева) и при более низких температурах (~1200 °C). Образцы KTC 1–KTC 3 имеют однотипный характер уплотнения и спекания и начинают уплотняться позже, чем образец KTC 4. Для образца KTC 4 фактор уплотнения составляет более 0,9, тогда как у остальных образцов он составляет 0,8–0,9. Неодинаковый характер спекания и уплотнения образцов связан с разным содержанием силицидов тантала в порошке TaC после силицирования и с температурой плавления силицидов. Так,  $TaSi_2$  имеет температуру плавления 2200 °C, а  $Ta_5Si_3$  2500 °C, вследствие чего  $TaSi_2$  оказывает положительный эффект на спекание химически модифицированного порошка TaC, в то время как  $Ta_5Si_3$  не оказывает видимого эффекта из-за тугоплавкости.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что в ходе проведения горячего прессования не происходит никаких химических реакций и фазовый состав керамики не меняется. Так, содержание силицидов тантала в порошке до горячего прессования идентично содержанию этих же силицидов в плотноспеченном керамическом материале (см. табл. 1 и рис. 2).

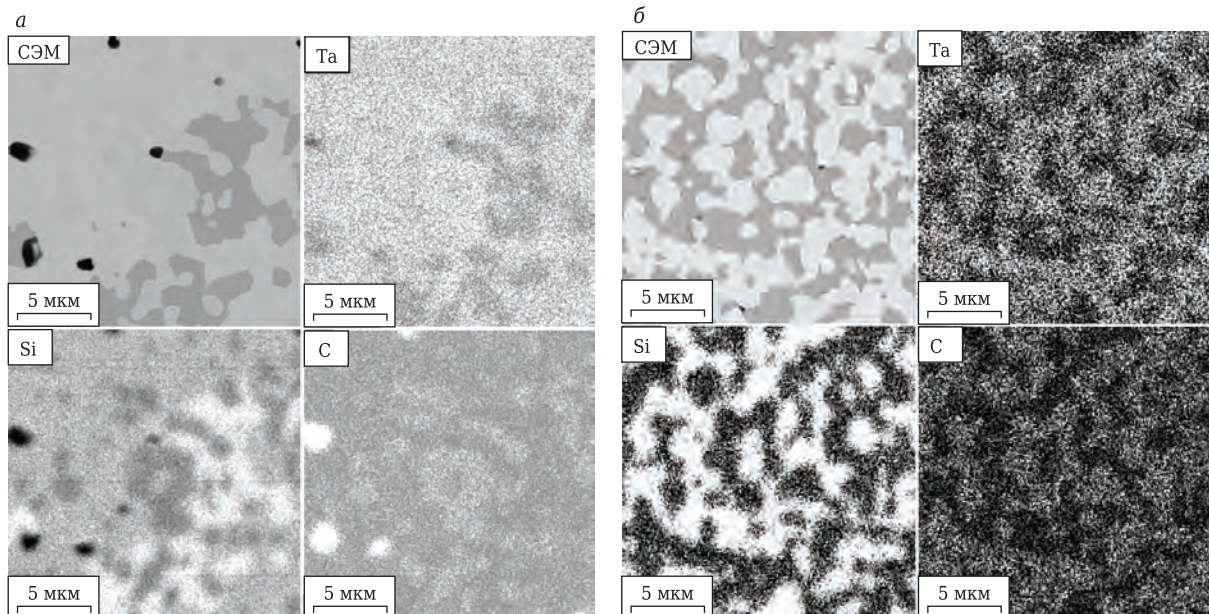
Микроструктура керамики и EDX-картирование по элементам образцов KTC-ГП 3 и



**Рис. 4.** График уплотнения образцов KTC 1 – KTC 4 в процессе горячего прессования

KTC-ГП 4 после горячего прессования показаны на рис. 5. Установлено, что полученная керамика имеет однотипную плотную микроструктуру с единичными изолированными порами размерами около 1 мкм. Микроструктура образца KTC-ГП 3 образована тремя фазами, имеющими разный оттенок на СЭМ-изображении: TaC — светлый оттенок,  $Ta_5Si_3$  — светло-серый,  $TaSi_2$  — темный (см. рис. 5, а). Микроструктура образца KTC-ГП 4 образована двумя фазами (см. рис. 5, б): TaC (светлый оттенок) и  $TaSi_2$  (темный). В целом во всех образцах силицидная фаза равномерно распределена между частицами TaC и таким образом выполняет функцию спекающей добавки.

Прочностные характеристики полученной керамики приведены в табл. 2. Установлено, что наибольшую микротвердость показал образец KTC-ГП 1, содержащий 9 об. % силицидных фаз.



**Рис. 5.** СЭМ-изображение и EDX-картирование по элементам образцов KTC-ГП 3 (а) KTC-ГП 4 (б); на EDX-картах количественное содержание элементов определяется по интенсивности белого фона — чем он ярче, тем содержание элементов в локальной области больше



Таблица 2. Прочностные характеристики керамики, полученной из химически модифицированных порошков TaC

| Образец  | HV, ГПа  | $\sigma_{изг.}$ , МПа | $K_{Ic}$ , МПа·м <sup>0.5</sup> |
|----------|----------|-----------------------|---------------------------------|
| КТС-ГП 1 | 21,7±4,9 | 346±43                | 4,6±0,6                         |
| КТС-ГП 2 | 17,2±3,9 | 328±49                | 3,5±0,1                         |
| КТС-ГП 3 | 17,1±1,5 | 314±32                | —                               |
| КТС-ГП 4 | 16,8±1,9 | 530±36                | 4,6±0,6                         |

Значение микротвердости для остальных образцов закономерно уменьшается с увеличением содержания силицидов. Наибольшее значение предела прочности при изгибе показал образец КТС-ГП 4, не содержащий Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Образцы КТС-ГП 1 и КТС-ГП 4 показали наибольшую трещиностойкость. Это обусловлено, по всей видимости, тем, что фаза TaSi<sub>2</sub> способствует локализации повреждений, как, например, в случае с образцом КТС-ГП 4 (содержание TaSi<sub>2</sub> 30 об. %).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние химического модифицирования порошков TaC на процессы их спекания и уплотнения в ходе горячего прессования. Химическое модифицирование заключалось в

предварительной процедуре силицирования порошков при 1400 °С в газовой атмосфере SiO, приводящего к образованию на поверхности частиц карбида тантала силицидов Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> и TaSi<sub>2</sub>. Установлено, что присутствие TaSi<sub>2</sub> в химически модифицированном порошке является основополагающим фактором при спекании порошков до получения высокоплотной керамики. Фаза Ta<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> в силу своей тугоплавкости не оказывает должного влияния на спекание и уплотнение порошков в ходе горячего прессования. В целом при низких параметрах термобарического воздействия при спекании порошков содержание силицидов тантала оказывает положительное влияние на получение высокоплотной керамики с высокими прочностными характеристиками, поскольку эти силициды выполняют функцию спекающих добавок в порошках TaC при их спекании методом горячего прессования.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 19-08-00131. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

## Библиографический список

1. **Pierson, H. O.** Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications / H. O. Pierson. — New York : Noyes Publications, 1996. — 362 p. <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-refractory-carbides-and-nitrides/pierson/978-0-8155-1392-6>.
2. **Berg, G.** Handbook of ceramic hard materials. Data collection of properties of hard material / G. Berg, C. Friedrich, E. Broszeit, C. Berger. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. — 971 p. <https://pdfslide.net/documents/handbook-of-ceramic-hard-materials-data-collection-of-properties-of-hard.html>.
3. **Lengauer, W.** Handbook of ceramic hard materials. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides / W. Lengauer. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. — Part 1. Chapter 7. — P. 202–252. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9783527618217.ch7>.
4. **Wang, C. R.** Thermal stability of refractory carbide/boride composites / C. R. Wang, J.-M. Yang, W. Hoffman // Mater. Chem. Phys. — 2002. — Vol. 74, № 3. — P. 272–281. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00486-2](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00486-2).
5. **Gasch, M. J.** Handbook of ceramic composites. Ultra high temperature ceramic composites / M. J. Gasch, D. T. Ellerby, S. M. Johnson. — Springer, 2005. — 554 p. <https://www.springer.com/gp/book/9781402081330>.
6. **Wuchina, E.** UHTCs: Ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications / E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka [et al.] // Electrochem. Soc. Interface. — 2007. — Vol. 16, № 4. — P. 30–36. [https://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr07/wtr07\\_p30-36.pdf](https://www.electrochem.org/dl/interface/wtr/wtr07/wtr07_p30-36.pdf).
7. **Hackett, K.** Phase constitution and mechanical properties of carbides in the Ta–C system / K. Hackett, S. Verhoef, R. A. Cutler, D. K. Shetty // J. Am. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 92, № 10. — P. 2404–2407. <https://doi.org/10.1016/j.jamcer.2009.07.001>.

- ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1551-2916.2009.03201.x/
8. **Fahrenholtz, W. G.** Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications / W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, Y. Zhou. — New York : Wiley, 2014. — 456 p. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9781118700853>.
9. **Shabalin, I. L.** Ultra-high temperature materials II / I. L. Shabalin. — Springer, 2019. — 755 p. <https://www.springer.com/gp/book/9789402413007>.
10. **Ryu, H. J.** Sintering behaviour and microstructures of carbides and nitrides for the inert matrix fuel by spark plasma sintering / H. J. Ryu, Y. W. Lee, S. I. Cha, S. H. Hong // J. Nucl. Mater. — 2006. — Vol. 352, № 1/3. — P. 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.02.089>.
11. **Balani, K.** Synthesis, microstructural characterization, and mechanical property evaluation of vacuum plasma sprayed tantalum carbide / K. Balani, G. Gonzalez, A. Agarwal // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, № 4. — P. 1419–1425. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/j.1551-2916.2005.00899.x>.
12. **Khaleghi, E.** Spark plasma sintering of tantalum carbide / E. Khaleghi, Y. S. Lin, M. A. Meyers, E. A. Olevsky // Scripta Mater. — 2010. — Vol. 63, № 6. — P. 577–580. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.006>.
13. **Liu, L.** New route to density tantalum carbide at 1400 °C by spark plasma sintering / L. Liu, F. Ye, Y. Zhou // Mater. Sci. Eng., A. — 2011. — Vol. 528, № 13/14. — P. 4710–4714. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.02.074>.
14. **Morris, R. A.** Microstructural formations and phase transformation pathways in hot isostatically pressed tantalum carbides / R. A. Morris, B. Wang, L. E. Matson, G. B. Thompson // Acta Mater. — 2012. — Vol. 60, № 1. — P. 139–148. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.09.036>.

15. **Nino, A.** Preparation and characterization of tantalum carbide (TaC) ceramics / A. Nino, T. Hirabara, S. Sugiyama, H. Taimatsu // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2015. — Vol. 52. — P. 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2015.06.015>.
16. **Cedillos-Barraza, O.** Sintering behaviour, solid solution formation and characterisation of TaC, HfC and TaC–HfC fabricated by spark plasma sintering / O. Cedillos-Barraza, S. Grasso, N. A. Nasiri [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36, № 7. — P. 1539–1548. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>.
17. **Rezaei, F.** Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed tantalum carbide / F. Rezaei, M. G. Kakroudi, V. Shahedifar [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 4. — P. 3489–3494. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.067>.
18. **Sciti, D.** Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol. % TaSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub> / D. Sciti, L. Silvestroni, S. Guicciardi [et al.] // J. Mater. Res. — 2009. — Vol. 24, № 6. — P. 2056–2065. <https://doi.org/10.1557/jmr.2009.0232>.
19. **Hu, C.** In situ reaction synthesis and mechanical properties of TaC–TaSi<sub>2</sub> composites / C. Hu, L. He, F. Li [et al.] // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2010. — Vol. 7, № 6. — P. 697–703. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02392.x>.
20. **Liu, H.** Microstructure and mechanical properties of the spark plasma sintered TaC/SiC composites: Effects of sintering temperatures / H. Liu, L. Liu, F. Ye [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 13. — P. 3617–3625. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.042>.
21. **Zhong, L.** Transient liquid phase sintering of tantalum carbide ceramics by using silicon as the sintering aid and its effects on microstructure and mechanical properties / L. Zhong, L. Liu, C. Worsch [et al.] // Mater. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 149/150. — P. 505–511. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.10.052>.
22. **Geng, G.** Microstructure and mechanical properties of TaC ceramics with 1–7.5 mol. % Si as sintering aid / G. Geng, L. Liu, Y. Wang [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 100, № 6. — P. 2461–2470. <https://doi.org/10.1111/jace.14806>.
23. **Zhang, X.** Hot pressing of tantalum carbide with and without sintering additives / X. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz, D. M. Deason // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 393–401. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01416.x>.
24. **Istomin, P.** Effect of silicidation pretreatment with gaseous SiO on sinterability of TiC powders / P. Istomin, E. Istomina, A. Nadutkin, V. Grass // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2016. — Vol. 57. — P. 12–18. <https://doi.org/10.1016/j.jrmhm.2016.02.004>.
25. **Belyaev, I. M.** Silicidation of tantalum carbide and zirconium carbide powders in a gaseous SiO environment / I. M. Belyaev, P. V. Istomin, E. I. Istomina // Inorg. Mater. — 2018. — Vol. 54, № 8. — P. 779–786. <https://doi.org/10.1134/S0020168518080022>.
26. **Belyaev, I. M.** Reaction of metallic titanium with SiO gas / I. M. Belyaev, P. V. Istomin, E. I. Istomina // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 9. — P. 916–922. <https://doi.org/10.1134/S0020168517090023>.
27. **Kraus, W.** Powder cell — a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // J. Appl. Cryst. — 1996. — Vol. 29. — P. 301–303. <https://doi.org/10.1107/S0021889895014920>. ■

Получено 03.07.20

© И. М. Беляев, П. В. Истомин, Е. И. Истомина,  
А. С. Лысенков, К. А. Кум, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

**35<sup>th</sup> Assembly AMC**  
Advanced Materials Congress

**European Advanced Materials Congress**  
22 - 24 March 2021 | Stockholm, Sweden

JOIN US IN THE  
**CITY OF NOBEL**  
STOCKHOLM, SWEDEN

<https://www.advancedmaterialscongress.org/oct20/>

К. т. н. **К. А. Болгару**<sup>1</sup> (✉), д. т. н. **В. И. Верещагин**<sup>2</sup>, **А. А. Ререр**<sup>2</sup>,  
к. х. н. **Л. Н. Скворцова**<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН «Томский научный центр СО РАН», г. Томск, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск, Россия

УДК 546.62'171+546.28'171]:536.46

## СИНТЕЗ СИАЛОНА И НИТРИДНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ С ДОБАВКАМИ МАРШАЛИТА В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Приведены результаты исследования влияния добавки маршалита на процесс азотирования сложного ферросплава — ферросиликоалюминия (ФСА) для получения композиционных материалов на основе сиалона методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Выявлен фазовый состав продуктов горения при изменении процентного содержания добавки маршалита в шихте. Установлено оптимальное соотношение добавки маршалита в исходный порошок ФСА для получения продукта с максимальным содержанием сиалоновой фазы.

**Ключевые слова:** маршалит, сиалон, ферросиликоалюминий (ФСА), самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), азотирование, фильтрационное горение.

**В**первые сиалон был получен в 70-м году прошлого века группой англичан [1] и одновременно с ними японским ученым [2]. Сиалон является твердым раствором переменного состава, который содержит такие элементы, как Si, Al, N, O, в которых атомы кремния частично замещены на атомы алюминия, а атомы азота — на кислород. Материал обладает стабильностью при высоких температурах (1500–1800 °С), повышенной коррозионной, жаро- и износостойкостью, значительной твердостью и прочностью, а также стойкостью к агрессивным средам [3, 4]. Так, композиты на основе β-сиалона могут быть использованы для производства огнеупорных изделий, двигателей внутреннего сгорания, абразивных материалов, лезвий, катализаторов, носителей катализаторов и т. д.

В настоящее время керамику на основе сиалона получают реакционным спеканием, металлотермическим способом, методом искрового плазменного спекания, печным синтезом и т. д. [5]. Наиболее подходящим методом получения керамики на основе β-сиалона является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), так как этот метод

не требует высоких энергозатрат и длительного синтеза. Кроме того, СВС характеризуется экологичностью, широким спектром исходного сырья и простым оборудованием [6]. По данной технологии, как правило, используют чистые дорогостоящие порошки, что значительно отражается на себестоимости готовых продуктов и ограничивает применение СВС в промышленности [7]. Один из способов решения этой проблемы — использование ферросплавов в качестве исходного сырья.

Известно, что скорость горения ферросплавов (~2,0 мм/с) в азоте значительно ниже скорости горения химических элементов (~20 мм/с), поскольку в ферросплаве нитридообразующий элемент разбавлен железом (от 20 до 80 %). Медленное распространение волны горения увеличивает длительность контакта реагентов в высокотемпературной зоне, что обеспечивает большее поглощение азота в продуктах горения сплава, чем в продуктах горения химических элементов [8]. При этом железо, содержащееся в ферросплаве, катализирует азотирование нитридообразующих элементов, повышая количество поглощенного азота в продуктах горения [9]. Использование в качестве исходных реагентов материалов не подверженных глубокой химической очистке, таких как природное сырье и ферросплавы, позволяет значительно снизить себестоимость готовых продуктов, которые по своим свойствам не уступают аналогам, полученным из элементных порошков, а зачастую даже пре-



К. А. Болгару  
E-mail: kbolgaru2008@yandex.ru



восходят их [10]. Наибольший интерес представляют сложные ферросплавы, содержащие два и более нитридообразующих элементов, поскольку процессы в данной области мало изучены [11].

Цель настоящей работы — изучение влияния добавки природного материала маршалита на процесс азотирования ферросиликоалюминия (ФСА) в режиме горения и определение оптимальных условий получения максимального выхода сиалоновой фазы в продуктах горения.

## МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В работе использовали ферросплав ФСА марки ФС45А15 следующего химического состава, мас. %: Si 46,5, Fe 40,2, Al 13,3. По результатам рентгенофазового анализа (РФА) ФСА является многофазным соединением, содержащим Si, FeSi<sub>2</sub>, Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> и Al<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub> (рис. 1). Следует отметить, что по результатам микрорентгеноспектрального анализа алюминий в свободном виде не обнаруживается. В качестве добавки был использован маршалит следующего химического состава, %: SiO<sub>2</sub> 92,93, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,80, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,27. Содержание в маршалите фракции мельче 15 мкм составляет 89 %, мельче 8 мкм 54 %, что соответствует дисперсности природного глинистого сырья. По данным РФА кремнезем в маршалите представлен кварцем (рис. 2).

Порошки ФСА и маршалита перед синтезом измельчали до размера частиц менее 80 мкм и высушивали в сушильном вакуумном шкафу СНВС-40/3.5 при 150 °С в течение 3 ч. Содержание азота и кислорода определяли на приборе LEKO-ONH836 (США) в ТомЦКП СО РАН.

Азотирование сплава методом СВС осуществляли в установке постоянного давления. Порошок сплава с добавками маршалита от 0 до 35 мас. % засыпали в цилиндрические трубки из металлической сетки. Воспламенение образцов осуществляли от порошкообразной поджигающей смеси с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Под спиралью возникала зона химических реакций с энергичным выделением тепла. Выделившееся тепло инициировало химические реакции в следующем слое образца, и возникала волна горения, которую наблюдали через смотровое окно установки в виде светящейся зоны. После прохождения зоны горения образец выдерживали в установке в атмосфере азота до полного остывания, затем образец извлекали и отправляли на дальнейшие исследования. Максимальную температуру горения, развивающуюся в образце при азотировании сплава, измеряли вольфрам-рениевыми термопарами ВР5/ВР20 диаметром 50 мкм. Термопару устанавливали в образец на глубину 10–15 мм. Показания термопар поступали на персональный компьютер через аналогово-цифровой преобразователь

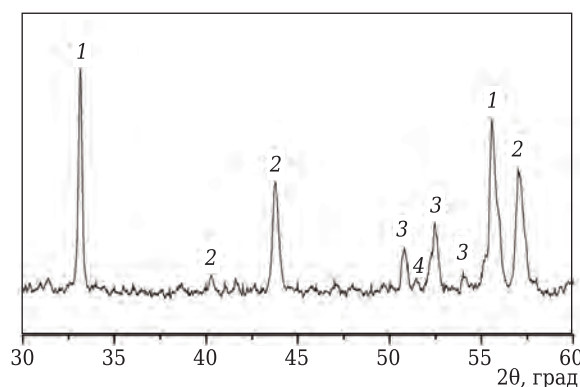


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы исходного ФСА: 1 — Si; 2 — FeSi<sub>2</sub>; 3 — Al<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>; 4 — Al<sub>0,5</sub>Fe<sub>0,5</sub>

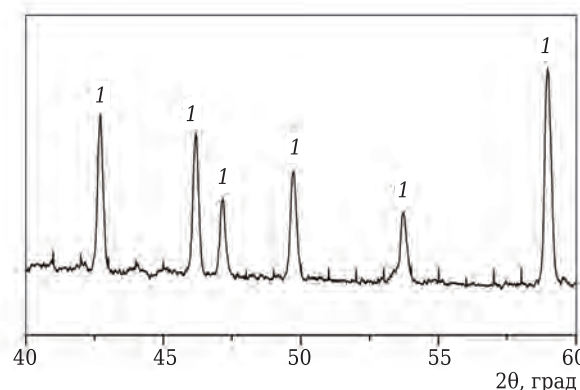


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы исходного маршалита: 1 — SiO<sub>2</sub>

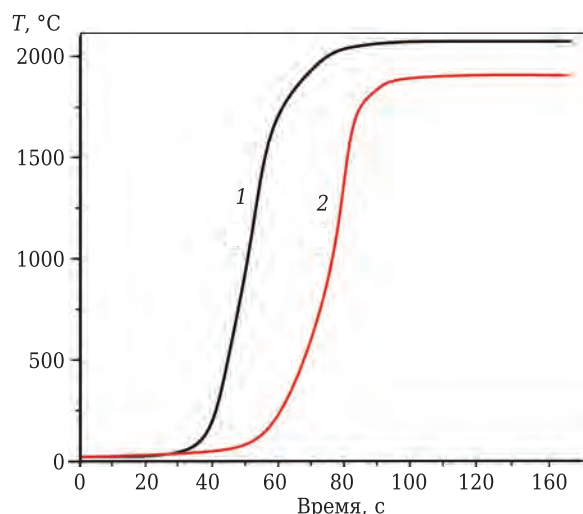
ЛА-20 USB и обрабатывались при помощи графических редакторов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

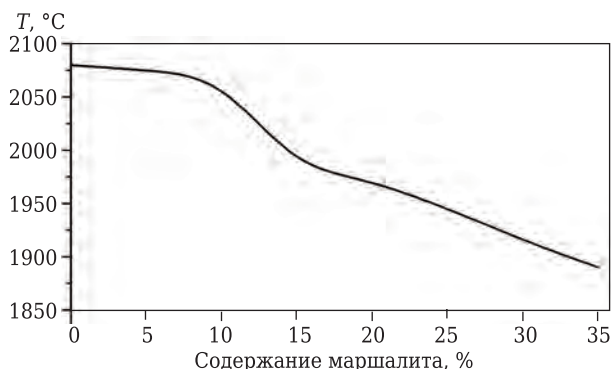
Горение ФСА происходит в нестационарном режиме [5], который приводит к макро- и микро-неоднородности полученных материалов. При увеличении количества добавки маршалита образуется большое число трещин. Трещины являются каналами ускоренной фильтрации азота к зоне реакции, поэтому скорость распространения фронта горения вдоль трещины выше средней скорости горения в объеме. Кроме того, вдоль трещины пары кремния и алюминия могут устремляться к наружным слоям образца и, взаимодействуя с азотом, конденсироваться в виде нитридов. При этом по периметру образца образуется тонкая пленка светлого цвета. При введении маршалита более 25 % образец деформируется. Добавление более 30 мас. % маршалита способствует переводу режима горения в стационарный (азотированный образец не имеет ярко выраженных трещин). Это связано с разбавлением исходной шихты большим количеством относительно инертной добавки (маршалита),

которая устраняет коагуляцию расплавленных частиц исходного сплава в зоне прогрева. Кроме того, маршалит за счет теплоотвода снижает скорость реакции, что благоприятно сказывается на более глубоком протекании реакции. При азотировании ФСА с 30 мас. % добавки маршалита температура горения составляет около 1915 °С. Это несколько ниже температуры горения ФСА без добавок (2080 °С). Увеличение количества инертной добавки снижает температуру горения  $T$ , о чем свидетельствуют термограммы процесса горения (рис. 3). Снижение температуры горения происходит из-за того, что в процессе азотирования общая масса образца увеличивается, а разбавитель, поскольку он инертен, не вносит вклад в тепловыделение. На рис. 4 показана зависимость максимальной температуры процесса горения от количества добавки маршалита. Видно, что увеличение количества разбавителя приводит к постепенному снижению температуры процесса горения.

При добавлении 10 мас. % маршалита к ФСА наблюдается максимальное количество поглощенного азота (рис. 5), при увеличении добавки



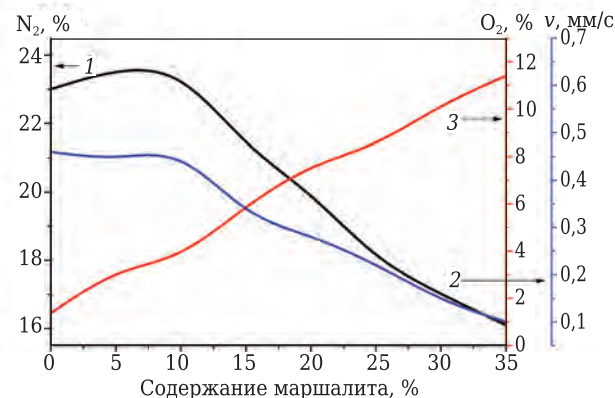
**Рис. 3.** Термограммы горения ФСА (1) и ФСА + 30 мас. % маршалита (2) при давлении азота 4 МПа и диаметре образцов 40 мм



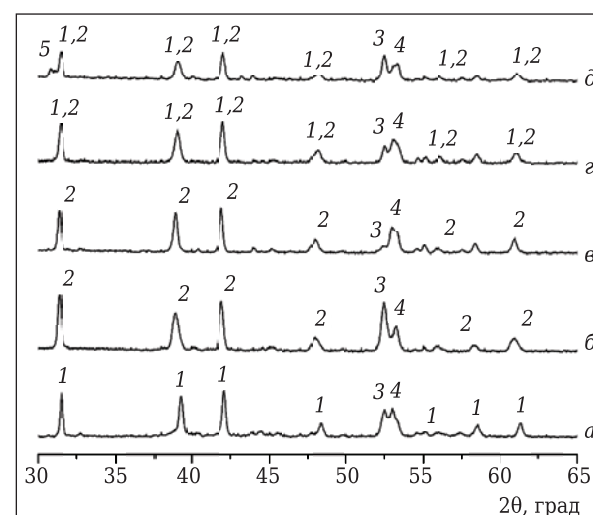
**Рис. 4.** Зависимость максимальной температуры процесса горения от количества добавки маршалита

маршалита от 10 до 35 мас. % — уменьшение содержания азота, скорости распространения фронта волны горения и рост содержания кислорода в продуктах синтеза. При добавлении маршалита более 35 мас. % инициировать реакцию горения невозможно.

На рис. 6 показаны фрагменты рентгенограмм азотированных образцов в условиях естественной фильтрации. Исходные образцы состояли из порошка ФСА с разным содержанием добавки маршалита (от 0 до 35 мас. %). Азотированный ФСА без добавки состоит из  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\alpha$ -Fe и промежуточной фазы  $\text{FeSi}_2$ , свидетельствующей о незавершенности процесса нитридообразования. При разбавлении шихты 10 мас. % маршалита рефлексы нитрида кремния сдвигаются в область меньших углов, которые соответствуют рефлексам фазы  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Появление  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$  обусловлено введением в исходную шихту  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (входящих в состав маршалита) и постепенным образованием твердого раствора



**Рис. 5.** Зависимости содержания азота (1), кислорода (3) и скорости горения  $v$  (2) от количества добавки маршалита



**Рис. 6.** Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов ФСА (а), ФСА + 10 % маршалита (б), ФСА + 20 % маршалита (в), ФСА + 25 % маршалита (г), ФСА + 35 % маршалита (д): 1 —  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 2 —  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ ; 3 —  $\alpha$ -Fe; 4 —  $\text{FeSi}_2$ ; 5 —  $\text{SiO}_2$

на основе  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ . При 10 %-ном разбавлении маршалитом наблюдаются наибольшее поглощение азота в образце (24 %  $\text{N}_2$ ) и, соответственно, более глубокое протекание реакции азотирования, так как количество  $\text{FeSi}_2$ , содержащегося в исходном реагенте, уменьшается, а количество  $\alpha$ -Fe увеличивается ( $\text{FeSi}_2 = \text{Fe} + 2\text{Si}$ ). При дальнейшем разбавлении шихты до 20 % происходит полное замещение нитрида кремния сиалоном. При разбавлении шихты более 20 мас. % маршалита наблюдается смещение рефлексов сиалона, однако уже в сторону больших углов с постепенным образованием смеси  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ . Это связано с постепенным снижением температуры реакции вследствие разбавления маршалитом. При разбавлении шихты более 35 % маршалита в азотированном образце присутствуют фазы  $\text{FeSi}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , т. е. фазы исходных реагентов и продуктов ступенчатой диссоциации силицида железа.

На рис. 7 показаны микрофотографии частиц азотированного образца ФСА при 10 %-ном разбавлении маршалитом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Добавка природного дисперсного кварца — маршалита к ФСА снижает максимальную температуру горения от 2080 до 1915 °С при 30 %-ном разбавлении маршалитом.

## Библиографический список

1. **Jack, K. H.** Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems / K. H. Jack, W. I. Wilson // *Nature*. — 1972. — Vol. 238. — P. 28, 29.
2. **Oyama, Y.** Solid solution in the ternary system  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\text{AlN}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  / Y. Oyama // *Jpn. J. App. Phys.* — 1971. — № 10. — 687 p.
3. **Low, I. M.** Ceramic matrix composites. Microstructure, properties and applications / I. M. Low. — Woodhead Publishing Ltd, 2006. — 614 p.
4. **Hmelov, A. V.** Synthesis and properties of mullite-sialon- $\text{ZrB}_2$  materials produced using a spark-plasma technique / A. V. Hmelov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2018. — Vol. 59, № 6. — P. 633–641.
5. **Хмелёв, А. В.** Получение муллит-сиалон- $\text{ZrB}_2$ -материалов плазменно-искровым способом и их свойства / А. В. Хмелёв // *Новые огнеупоры*. — 2018. — № 12. — С. 22–30.
6. **Болгару, К. А.** Технология получения железосодержащих композитов на сиалоновой матрице методом СВС и их каталитические свойства : дис. ... канд. техн. наук : 05.17.11 / Болгару Константин Александрович. — Томск, 2015. — 147 с.
7. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов. — М. : Машиностроение, 2007. — 567 с.
8. **Зиатдинов, М. Х.** Технология СВС композиционных ферросплавов. Часть 1. Металлургический СВС



**Рис. 7.** Микрофотография частиц азотированного образца ФСА при 10 %-ном разбавлении маршалитом

2. Максимальный выход сиалоновой фазы в продуктах горения смеси на основе ФСА наблюдается при добавке маршалита 10–20 мас. %; содержание азота в продуктах синтеза составляет 24–21 % соответственно.

3. Увеличение содержания добавки маршалита в исходной шихте до более 20 % приводит к уменьшению связанного азота в продуктах горения. При содержании маршалита 35 % и более процесс горения смеси не реализуется.

4. Добавка дисперсного кремнезема в виде маршалита к ФСА увеличивает выход сиалона в режиме горения.

процесс. Синтез нитридов феррованадия и феррохрома / М. Х. Зиатдинов, И. М. Шатохин, Л. И. Леонтьев // *Изв. вузов. Черная металлургия*. — 2018. — Т. 61, № 5. — С. 339–347.

8. **Чухломина, Л. Н.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридосодержащих керамических материалов / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В. И. Верещагин. — Новосибирск : Наука, 2012. — 260 с.

9. **Yatsimirskiy, V. K.** The interaction of molecular nitrides with iron clusters / V. K. Yatsimirskiy, N. I. Tyrenkova // *Theor. Exp. Chem.* — 1975. — № 1. — P. 378–381.

10. **Манашев, И. Р.** Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / И. Р. Манашев, Т. О. Гаврилова, И. М. Шатохин, М. Х. Зиатдинов // *Теория и технология металлургического производства*. — 2019. — № 4. — С. 4–11.

11. **Болгару, К. А.** Исследование механизма и закономерностей азотирования комплексного ферросплава — ферросиликоалюминия в режиме СВС / К. А. Болгару, Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. — 2016. — № 4. — С. 34–40. ■

Получено 30.07.20

© К. А. Болгару, В. И. Верещагин,  
А. А. Регер, Л. Н. Скворцова, 2020 г.



Д. т. н. С. Е. Порозова<sup>1</sup> (✉), к. м. н. А. Г. Рогожников<sup>1,2</sup>, В. О. Шоков<sup>1</sup>,  
Т. Ю. Поздеева<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет», г. Пермь, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Пермский государственный медицинский  
университет имени академика Е. А. Вагнера», г. Пермь, Россия

УДК 546.831-31-492.2:544.77.022.822

## ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДУ

Для оптимизации технологической схемы синтеза нанопорошков диоксида циркония, стабилизированных 2,5 мол. % оксида иттрия, рассмотрены шесть вариантов прямого и обратного соосаждения смеси солей водным раствором аммиака или аммиачным буферным раствором с pH 9,5. Исследованы влияние срока хранения растворов солей перед осаждением на фазовый и химический составы, кажущуюся плотность и открытую пористость спеченных образцов. Наилучшие результаты получены при использовании обратного осаждения с аммиачным буферным раствором в качестве осадителя.

**Ключевые слова:** нанопорошки диоксида циркония, оксид иттрия, прямое осаждение, обратное осаждение, аммиачный буферный раствор.

### ВВЕДЕНИЕ

Технологическая дисциплина — важнейшее условие развития производства так называемых «высокотехнологичных продуктов». Нанопорошки и изделия из них в полной мере соответствуют такому определению. Наиболее распространенным методом получения композиционных порошков является соосаждение из водных растворов соответствующих солей по золь-гель технологии [1]. В условиях промышленного производства порошка (даже малыми партиями) необходимо знать, как будут изменяться характеристики порошка и изделий из него при случайных или намеренных нарушениях технологического регламента. В качестве объекта исследования выбрали нанопорошки  $ZrO_2$ , стабилизированного 2,5 мол. %  $Y_2O_3$ . Известно [2–4], что при введении  $Y_2O_3$  в количестве 2–3 мол. % образуется поликристаллический тетрагональный метастабильный  $ZrO_2$ , легко трансформирующийся в стабильную моноклинную фазу. Цель проведенной работы — исследование влияния параметров осаждения в водно-аммиачной среде на состав и свойства порошков  $ZrO_2$ , стабилизированного 2,5 мол. %  $Y_2O_3$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки  $ZrO_2$  синтезировали по авторской методике из водно-этанольных растворов соответствующих солей с полимерными добавками [5]. Для синтеза использовали реактивы  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  и  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  квалификаций ч. д. а. и х. ч., а также 25 %-ный водный раствор аммиака ( $NH_4OH$ ),  $NH_4Cl$ , природный полимер агар-агар, 96 %-ный этиловый спирт ( $C_2H_5OH$ ) и дистиллированную воду. Технологическая схема синтеза включала приготовление и смешивание растворов; осаждение, фильтрацию, промывание и сушку осадка; прокаливание осадка до 530–550 °С. Компонентный состав и подготовка растворов в процессе эксперимента были идентичны, изменяли только параметры стадии осаждения. Варианты получения осадка и их маркировка приведены в табл. 1. Вариант 2 (N) — проверка необходимости проводить осаждение сразу после смешивания. Выдержку смеси растворов в течение 480 ч (вариант 3 (MM)) проводили для определения устойчивости полученных комплексных соединений циркония [5, 6]. В качестве критерия использовали оптическую плотность раствора, которую определяли на фотометре КФК-3-01 (ЗОМЗ, Россия).

Структуру частиц синтезированных порошков изучали на сканирующем электронном микроскопе VEGA3 (Tescan, Чехия). Удельную поверхность порошков определяли методом тепловой десорбции азота на приборе СОРБИ 4,1 (МЕТА, г. Новосибирск). Для улучшения компактирования [7] проводили агломерирующую обработку порошка в течение 0,5 ч в планетарной мельнице САНД в халцедоновых барабанах



С. Е. Порозова  
E-mail: sw.porozova@yandex.ru

Таблица 1. Варианты получения осадков

| Вариант* | Выдержка смеси перед осаднением, ч | Осаждение | Осадитель                        | Примечание      |
|----------|------------------------------------|-----------|----------------------------------|-----------------|
| 1 (М)    | –                                  | Прямое    | NH <sub>4</sub> OH               | Разбавление 1:4 |
| 2 (N)    | 24                                 | »         | NH <sub>4</sub> OH               | То же           |
| 3 (ММ)   | 480                                | »         | NH <sub>4</sub> OH               | » »             |
| 4 (О)    | –                                  | »         | NH <sub>4</sub> OH, избыток 15 % | » »             |
| 5 (Р)    | –                                  | Обратное  | NH <sub>4</sub> OH               | » »             |
| 6 (Q)    | –                                  | »         | Аммиачный буферный раствор       | pH = 9,5        |

\*1 (М) — прямое осаждение добавлением водного раствора аммиака в свежеприготовленный водно-этанольный раствор смеси солей; 2 (N) — прямое осаждение с выдержкой смеси солей перед осаднением в течение 24 ч; 3 (ММ) — то же с выдержкой в течение 480 ч; 4 (О) — прямое осаждение добавлением 15 %-ного избытка водного раствора аммиака в свежеприготовленный водно-этанольный раствор смеси солей; 5 (Р) — обратное осаждение добавлением водно-этанольного раствора солей к водному раствору аммиака; 6 (Q) — обратное осаждение, вместо водного раствора аммиака использовано эквивалентное количество аммиачного буферного раствора.

с халцедоновыми мелющими телами при частоте вращения 160 об/мин. Активацию проводили в водной среде (при массовом соотношении шары : порошок : вода = 2 : 1 : 1) с добавкой 0,5 мас. % агар-агара в виде предварительно приготовленного водного раствора.

Образцы формовали методом холодного одноосного прессования в закрытой металлической пресс-форме под давлением 200–800 МПа и спекали в воздушной среде при 1400 °С с изотермической выдержкой 2 ч. Кажущуюся плотность образцов исследовали согласно ГОСТ 2409–2014, который предусматривает применение расчетного и гидростатического методов. Открытую пористость определяли гидростатическим методом.

Фазовый состав порошков и спеченных образцов исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии). КР-спектры получали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света SENTERRA (Bruker, Германия) при длине волны излучающего лазера 532 нм. Содержание моноклинной модификации определяли по соотношению интенсивности пиков моноклинной и тетрагональной модификации [8, 9] по формуле

$$f_m = [I_m^{181} + I_m^{192}] / [0,97(I_t^{48} + I_t^{64}) + I_m^{181} + I_m^{192}],$$

где верхние индексы относятся к комбинационному смещению характеристических пиков; нижние — показывают принадлежность пика соответственно к моноклинной или тетрагональной фазе.

Содержание Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяли в спеченных образцах на рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu, Япония).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана гистограмма, иллюстрирующая зависимость оптической плотности водно-спиртового раствора смеси реагентов перед осаднением от выдержки раствора.

Оптическая плотность тщательно перемешанного раствора возрастает в течение 48 ч и далее остается практически неизменной, что ука-

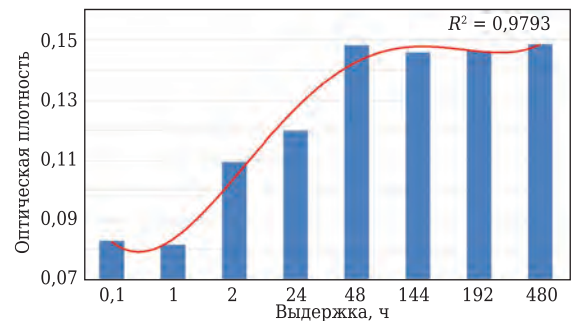


Рис. 1. Оптическая плотность водно-спиртового раствора солей перед осаднением

зывает на достаточно медленный реакционный процесс в системе оксихлорид циркония – вода – нитрат иттрия – этиловый спирт с образованием устойчивого комплексного соединения [6]. Поскольку раствор смеси реагентов изменяется в зависимости от выдержки, для получения стабильных результатов необходимо либо использовать свежеприготовленные растворы, либо выдерживать их в закрытой таре не менее 2 сут.

Фазовый состав полученных в результате осаждения порошков определяли методом КР-спектроскопии. Спектры порошков, осажденных по вариантам 1(М), 4(О) и 5(Р), показаны на рис. 2. При прямом осаждении зафиксировано присутствие моноклинной модификации: дуплет пиков 177 и 189 и 379 см<sup>-1</sup>. При обратном осаждении порошок состоит только из тетрагональной модификации. Содержание моноклинной модификации определяли по соотношению интенсивностей

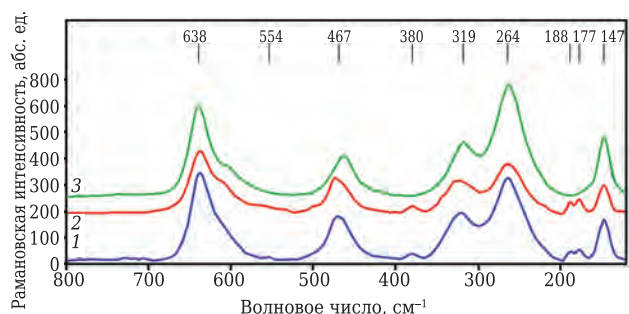


Рис. 2. КР-спектры порошков: 1 — М; 2 — О; 3 — Р

Таблица 2. Характеристики синтезированных порошков

| Вариант | Фазовый состав              | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Рассчитанный средний размер частиц, нм |
|---------|-----------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| 1 (М)   | Тетрагональная + моноклиная | 71 ± 1                                  | 14                                     |
| 2 (N)   | То же                       | 75 ± 1                                  | 13                                     |
| 3 (MM)  | » »                         | 48 ± 1                                  | 20                                     |
| 4 (O)   | » »                         | 65 ± 1                                  | 15                                     |
| 5 (P)   | Тетрагональная              | 56 ± 2                                  | 18                                     |
| 6 (Q)   | »                           | 47 ± 1                                  | 21                                     |

пиков тетрагональной и моноклиной фаз, используя известную формулу [8, 9]. Отмечено, что при прямом осаждении с избытком аммиака содержание моноклиной модификации выше, чем при прямом осаждении со стехиометрическим количеством осадителя (27 и 17 % соответственно). В табл. 2 приведены полученные результаты, а также удельная поверхность порошков и средний рассчитанный по ней размер частиц.

Для улучшения компактирования проводили агломерирующую обработку порошков в водной среде с добавкой 0,5 мас. % агар-агара. На рис. 3 показаны СЭМ-изображения порошков после обработки в планетарной мельнице. Во всех случаях получены агломераты разных размеров, однако при рассмотрении серии снимков можно выделить некоторые особенности. При обратном осаждении (варианты 5, 6) после последующей обработки образуются наиболее крупные агломераты с четкими гранями. При этом агломераты, образующиеся при использовании в качестве осадителя буферного аммиачного раствора, существенно мельче и имеют форму многогранников, а не вытянутых по одной из осей фигур. Порошки, синтезированные при прямом осаждении из свежеприготовленных растворов, агломерируются хуже, чем порошки,

синтезированные из выдержанных растворов в течение 1 сут и более.

Консолидацию порошка осуществляли методом холодного полусухого одноосного прессования в стальной пресс-форме под давлением 200–800 МПа с интервалом 50 МПа. В качестве временной технологической связки применяли 4 %-ный водный раствор поливинилового спирта. Спекание проводили в воздушной среде при 1400 °С с изотермической выдержкой 2 ч.

В табл. 3 представлены результаты определения содержания Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спеченных образцах диоксида циркония и данные о количестве моноклиной фазы на поверхности спеченных в одинаковых условиях образцов. Данные приведены для образцов, спрессованных под давлением  $P_{\text{прес}}$  300 и 700 МПа.

Установлено, что фазовый состав спеченных образцов зависит не только от условий синтеза порошка, но и от давления прессования. У образцов, изготовленных из порошков 1 (М) и 4 (О), с увеличением давления прессования наблюдается снижение содержания моноклиной фазы ZrO<sub>2</sub>. У образцов, изготовленных из порошка 2 (N) содержание моноклиной фазы не зависит от давления компактирования. Отмечено также, что использование метода обратного осажде-

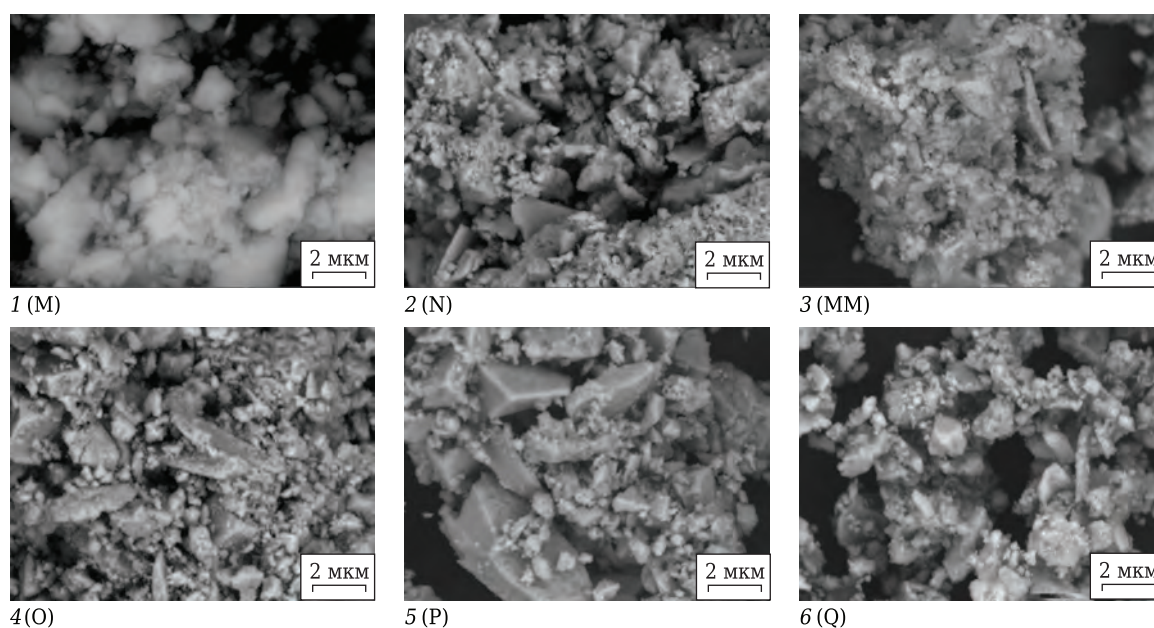


Рис. 3. СЭМ-изображения порошков, агломерированных в планетарной мельнице. ×20000; нумерация вариантов указана в табл. 1



Таблица 3. Влияние условий осаждения порошка и давления прессования на содержание  $Y_2O_3$  и моноклинной фазы в спеченных образцах

| Вариант синтеза порошка | $P_{\text{прес.}}$ , МПа | Содержание $Y_2O_3$ |        | Количество моноклинной фазы, % |
|-------------------------|--------------------------|---------------------|--------|--------------------------------|
|                         |                          | мас. %              | мол. % |                                |
| 1 (М)                   | 300                      | 4,52                | 2,52   | 70                             |
| 1 (М)                   | 750                      | 4,50                | 2,52   | 53                             |
| 2 (N)                   | 300                      | 4,24                | 2,39   | 64                             |
| 2 (N)                   | 750                      | 4,23                | 2,39   | 65                             |
| 4 (O)                   | 300                      | 3,59                | 2,01   | 89                             |
| 4 (O)                   | 750                      | 3,60                | 2,01   | 79                             |
| 5 (P)                   | 300                      | 4,48                | 2,52   | Нет                            |
| 5 (P)                   | 750                      | 4,46                | 2,52   | »                              |
| 6 (Q)                   | 300                      | 3,95                | 2,26   | »                              |
| 6 (Q)                   | 750                      | 3,97                | 2,26   | »                              |

ния как с применением аммиачного буфера, так и без него приводит к отсутствию моноклинной модификации  $ZrO_2$  не только в порошках, но и в спеченных образцах.

Высокое содержание моноклинной фазы связано с методом ее определения [10]. По сравнению с результатами, полученными на современном рентгеновском оборудовании по методу Ритвельда с использованием внутреннего эталона, результаты расчетов по КР-спектрам завышены. Эти различия объективны и связаны с особенностями получения информации о кристаллическом строении вещества. Неупругое комбинационное рассеяние света с изменением длины волны вследствие поглощения части энергии внешними электронными оболочками молекул обеспечивает более быстрый «отклик» на изменения в окружении молекулы (в частности, микроискажения кристаллической решетки), чем упругое рассеяние рентгеновских лучей от кристаллических плоскостей, не сопровождающееся изменением длины волны. При исследовании серии образцов использование конкретного метода не играет существенной роли.

Содержание  $Y_2O_3$  в конечном материале определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа. В программном обеспечении прибора результат рассчитывается в массовых процентах, в табл. 3 приведен также результат пересчета в молярные проценты. Установлено, что содержание  $Y_2O_3$  существенно зависит от условий синтеза порошков. При прямом и обратном осаждении свежеприготовленных смесей солей наблюдается отсутствие потерь  $Y_2O_3$  в процессе синтеза порошков. Использование вариантов 2 (N), 4 (O) и 6 (Q) приводит к потере  $Y_2O_3$  в конечном материале в количестве 0,11, 0,49 и 0,24 мол. % соответственно. Наиболее значительна потеря  $Y_2O_3$  при синтезе с избытком аммиака, что связано, по-видимому, с образованием растворимых в воде аммиакатов иттрия [11].

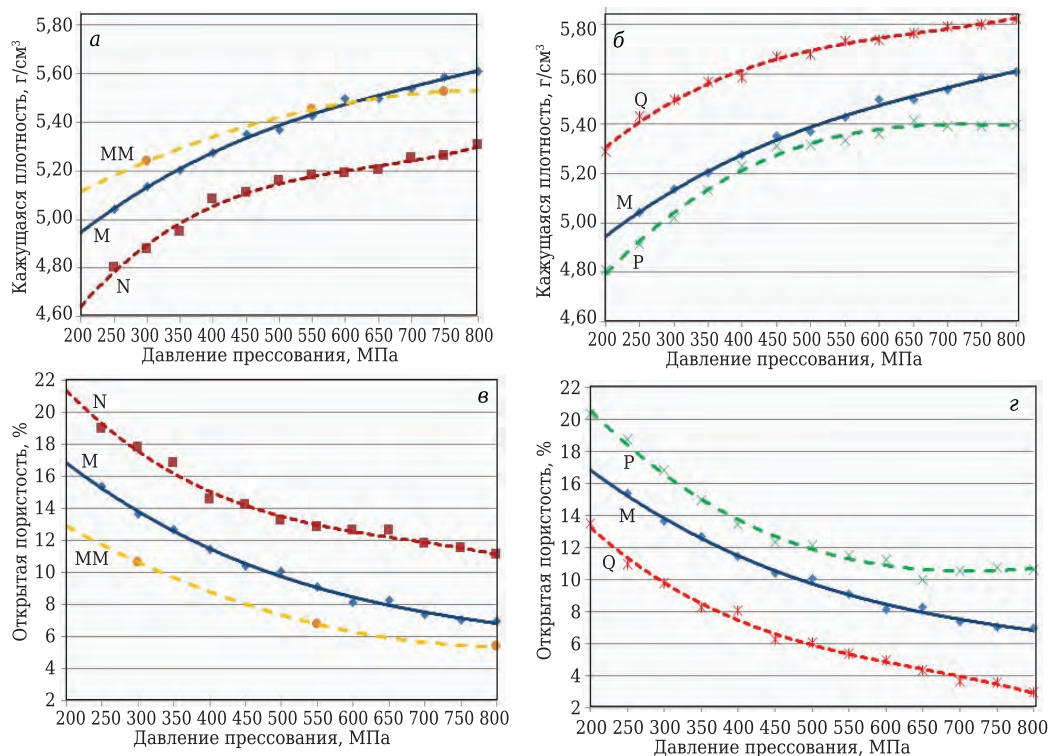
Прямая связь между количеством  $Y_2O_3$  и содержанием моноклинной модификации отсутствует. Подобный эффект отмечали и в других исследованиях [12–14]. В частности, методом рентгеновской дифрактометрии установлено [12], что фазовый состав  $ZrO_2$  непосредственно связан

с уровнем микроискажений кристаллической решетки: увеличение содержания моноклинной модификации в стабилизированном иттрием нанокристаллическом  $ZrO_2$  коррелирует с ростом микроискажений кристаллической решетки. Ранее [13] было отмечено, что консолидация ультрадисперсных порошков частично стабилизированного  $ZrO_2$  приводит к существенному различию отдельных частиц по фазовому составу и содержанию  $Y_2O_3$ . В процессе спекания могут образоваться два типа тетрагональных фаз. Одна из этих фаз легко трансформируется в моноклинную при малейших воздействиях, вторая не трансформируется совсем. Соотношение этих фаз в материале может существенно влиять на его свойства [14].

На рис. 4 показаны зависимости плотности и открытой пористости образцов от давления прессования. Кажущаяся плотность всех образцов увеличивается с возрастанием давления прессования. Максимальная плотность у образцов из порошка 6 (Q), полученного обратным осаждением с применением аммиачного буферного раствора. Наихудшие показатели плотности у варианта 2 (N). Как показано на рис. 1, выдержка смеси растворов перед осаждением в течение 24 ч не приводит к завершению реакций комплексообразования в растворах, и в этом случае осаждение аммиачным раствором происходит в очень нестабильных условиях.

Результаты определения открытой пористости коррелируют с данными по кажущейся плотности образцов. Минимальная открытая пористость (3 %) у образцов, спрессованных под давлением 800 МПа из порошка, полученного обратным осаждением с применением аммиачного буферного раствора. Учитывая, что в образцах, полученных из порошка 6(Q), отсутствует моноклинная модификация, в качестве истинной плотности может быть использована рентгеновская плотность (6,1 г/см<sup>3</sup>) одной из основных тетрагональных модификаций  $ZrO_2$ . Рассчитанная таким образом общая пористость менее 5 %, т. е. даже при такой невысокой пористости большая часть пор являются открытыми.

Исследовано [15] поведение открытых поровых каналов и закрытых пор как составляющих порово-



**Рис. 4.** Зависимости кажущейся плотности и открытой пористости от давления прессования спеченных образцов из порошков, полученных прямым (М, N, MM) и обратным осаждением (Р, Q)

го пространства при спекании образцов из тетрагонального  $ZrO_2$ . В нанопорошках отмечается [15] присутствие нескольких совокупностей поровых каналов: поровые каналы между «первичными частицами», между агрегатами и между состоящими из агрегатов агломератами. Морфология агломерированных порошков и характеристики поровых каналов зависят как от метода их получения, так и от параметров процесса. Температура спекания до высокой относительной плотности при закрытой пористости определяется размерами составляющих порового пространства с наибольшим диаметром, а не размером индивидуальных частиц.

Таким образом, полученные результаты согласуются с данными, представленными в публикации [15], и позволяют утверждать, что морфология частиц, агрегатов и агломератов нанопорошка, полученного в рассмотренных условиях, различна. Во всех случаях после спекания при  $1400^\circ C$  в течение 2 ч в образцах остается открытая пористость, что указывает на то, что наиболее крупные поровые каналы, образованные фрагментами агрегатов и агломератов частиц, не трансформировались в закрытые поры, т. е. процесс спекания не закончен. Наилучшие результаты получены при использовании обратного осаждения с аммиачным буферным раствором.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние параметров осаждения в водно-аммиачной среде на состав и свойства по-

рошков  $ZrO_2$ , стабилизированного 2,5 мол. %  $Y_2O_3$ . Показано, что раствор смеси реагентов изменяется в зависимости от выдержки, для получения стабильных результатов необходимо либо использовать свежеприготовленные растворы, либо выдерживать их в закрытой таре не менее 2 сут.

При прямом осаждении во всех вариантах в полученных порошках и спеченных из них образцах зафиксировано присутствие смеси моноклинной и тетрагональной модификаций. Количество моноклинной модификации зависит не только от условий синтеза, но и от давления прессования, с увеличением которого отмечено уменьшение содержания моноклинной модификации в спеченных образцах. При обратном осаждении порошок и спеченные образцы состоят только из тетрагональной модификации.

Для методов прямого осаждения по вариантам 1(М) и 5(Р) наблюдается отсутствие потерь  $Y_2O_3$  в процессе синтеза порошков; в остальных случаях отмечены потери  $Y_2O_3$ . Использование прямого осаждения с выдержкой 24 ч, прямого осаждения с избытком аммиака и обратного осаждения с использованием аммиачного буфера приводит к потере  $Y_2O_3$  в конечном материале в количестве 0,11, 0,49 и 0,24 мол. % соответственно. Наиболее значительная потеря  $Y_2O_3$  наблюдается при прямом осаждении с избытком аммиака (0,49 мол. %).

Кажущаяся плотность всех образцов увеличивается с возрастанием давления прессования, открытая пористость снижается. Наилучшие результаты получены при использовании обратного

осаждения с аммиачным буферным раствором. Избыток аммиака приводит к существенной потере  $Y_2O_3$ . Смесь растворов солей должна быть свежеприготовленной. При необходимости хранения выдержка должна составлять не менее 2 сут.

\*\*\*

Представленные в статье результаты получены в ходе выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FSNM-2020-0026).

#### Библиографический список

1. **Бойко, А. А.** Классификация способов получения ультрадисперсных оксидных порошков (обзор) / А. А. Бойко, Е. Н. Подденежный // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. — 2003. — № 1. — С. 21–28.
2. **Головин, Ю. И.** Керамические материалы на основе диоксида циркония / А. О. Жигачев, Ю. И. Головин, А. В. Умрихин [и др.]. — М.: Техносфера, 2018. — 358 с.
3. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баринков. — М.: Наука, 1993. — 187 с.
4. **Шевченко, А. В.** Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония / А. В. Шевченко, А. К. Рубан, Е. В. Дудник // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 9. — С. 2–8.
5. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva // Glass Physics and Chemistry. — 2012. — Vol. 38, № 3. — P. 322–326. DOI: 10.1134/S1087659612030029.
6. **Пат. 2192428 Российская Федерация, МПК С 07 Н 19/23, С 07 F 7/00.** Способ получения комплексных соединений циркония и гафния с d-фруктозой / Симонов Емельянов И. Д., Шембель Н. Л., Костин Е. В., Кирилин А. Д.; заявитель и патентообладатель Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова; заявл. 25.05.2001; опубл. 10.11.2002. <https://findpatent.ru/patent/219/2192428.html>.
7. **Zigan'shin, I. R.** Change in the characteristics of the industrial powder of zirconium oxide and materials based on it by mechanochemical activation / I. R. Zigan'shin, S. E. Porozova, V. I. Karmanov [et al.] // Russian Journal of Non-

Ferrous Metals. — 2010. — Vol. 51. — P. 337–341. <http://system — a s://doi.org/10.3103/S1067821210040140>.

**Зиганьшин, И. Р.** Изменение характеристик промышленного порошка диоксида циркония и материалов на его основе механохимической активацией / И. Р. Зиганьшин, С. Е. Порозова, В. И. Карманов [и др.] // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2009. — № 4. — С. 11–15.

8. **Ghosh, A.** Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study / A. Ghosh, A.K. Suri, M. Pandey [et al.] // Mater. Lett. — 2006. — Vol. 60, № 9/10. — P. 1170–1173. DOI: 10.1016/j.matlet.2005.10.102.

9. **Liang, B.** Study on structural evolution of nanostructured 3 mol. % yttria stabilized zirconia coatings during low temperature ageing / B. Liang, C. Ding, H. Liao [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 11. — P. 2267–2273. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2009.01.002.

10. **Порозова, С. Е.** Сравнительная характеристика результатов определения содержания моноклинной фазы в диоксиде циркония / С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, И. Р. Зиганьшин [и др.] // Вопросы материаловедения. — 2010. — № 1 (61). — С. 46–52.

11. **Simard, B.** Solvation of yttrium with ammonia: an experimental and theoretical study / B. Simard, D. M. Rayner, E. Benichou [et al.] // J. Phys. Chem. A. — 2003. — Vol. 107, № 43. — P. 9099–9104. DOI: 10.1021/jp035871k.

12. **Кульков, С. Н.** Структурные превращения в нанокристаллическом диоксиде циркония / С. Н. Кульков // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. — 2012. — № 5. — С. 40–43.

13. **Акимов, Г. Я.** Влияние способа стабилизации тетрагональной фазы на механические свойства поликристаллического диоксида циркония / Г. Я. Акимов, В. М. Тимченко, Н. Г. Лабинская // Физика твердого тела. — 1995. — Т. 37, № 7. — С. 2146–2151.

14. **Борик, М. А.** Структура, фазовый состав и механические свойства кристаллов  $ZrO_2$ , частично стабилизированных  $Y_2O_3$  / М. А. Борик, В. Т. Бублик, М. Ю. Вилкова [и др.] // Материалы электронной техники. — 2014. — № 1 (65). — С. 58–63. DOI: 10.17073/1609-3577-2014-1-58-64.

15. **Габелков, С. В.** Поведение поровых каналов и закрытых пор при спекании тетрагонального диоксида циркония из аморфного порошка / С. В. Габелков, Р. В. Тарасов, А. Г. Миронова [и др.] // Физика и техника высоких давлений. — 2011. — Т. 21, № 3. — С. 80–93. ■

Получено 18.08.20

© С. Е. Порозова, А. Г. Рогожников,  
В. О. Шоков, Т. Ю. Поздеева, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

# Ceramitec 2021

Technologies · Innovations · Materials

Hot spot for the ceramics industry

■ 16–19 ноября 2021 г.

■ г. Мюнхен, Германия



[www.ceramitec.com](http://www.ceramitec.com)



Д. т. н. С. Н. Перевислов (✉)

ФГБУН «Ордена Трудового Красного Знамени  
Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН»,  
Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.281'261.017:539.52

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТКЛР МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Представлены сведения о температурном коэффициенте линейного расширения (ТКЛР) материалов на основе карбида кремния. Показано, что разные полиморфы 3С (кубической модификации) и 4Н, 6Н (гексагональной модификации) характеризуются разным тепловым расширением, причем разница между его значениями увеличивается при повышении температуры. Определен ТКЛР реакционно-спеченного, жидкофазно-спеченного и горячепрессованного карбидкремниевых материалов в интервале 20–1800 °С.

**Ключевые слова:** температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), карбид кремния, реакционное спекание, жидкофазное спекание, горячее прессование.

### ВВЕДЕНИЕ

Последние достижения в области машиностроения, авиационной и космической промышленности вызвали повышенный интерес к высокотемпературным материалам. Предлагаемое использование этих материалов в конструкциях, работающих при температурах выше 1800 °С, создает необходимость подробного изучения теплофизических свойств. Одно из важнейших высокотемпературных свойств, которые необходимо учитывать при проектировании новых конструкций, — температурный коэффициент линейного расширения материалов в широком диапазоне (20–1800 °С).

Карбид кремния отличается высокой твердостью, малой плотностью, а также значительной прочностью и низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Карбид кремния более хрупкий материал, чем  $Al_2O_3$ , нитрид кремния и  $ZrO_2$ , при этом он достаточно устойчив к окислению, поэтому может использоваться для футеровки высокотемпературных агрегатов [1]. Благодаря отличным теплофизическим свойствам материалы на основе карбида кремния применяют в доменных, муфельных, проходных, роторных и шахтных печах, для обжига технической керамики и фарфора, в радиотехнике и электронике в качестве поглотителя волн, в двигателестроении в качестве защитных

покрытий на поршни, в качестве теплообменников, роторов агрегатов турбонаддува и др. [2, 3]. Изучение теплофизических характеристик керамических композиционных материалов является важной задачей, определяющей уровень и высокотемпературные возможности работы изделий.

Ряд работ [4–7] посвящен исследованию ТКЛР карбидкремниевых материалов, однако эти исследования соответствуют в основном узкому температурному диапазону или температуре, близкой к комнатной. Важными факторами, влияющими на тепловое расширение карбидкремниевых материалов, являются различие структур и полиморфов (кубической 3С, гексагональной 2Н, 4Н, 6Н и ромбоэдрической 15R, 21R, 33R кристаллических решеток) и анизотропия при высокой температуре, влияющая на ТКЛР композиционных материалов [8–11].

Цель настоящей работы — изучение факторов, влияющих на тепловое расширение материалов на основе карбида кремния, полученных разными методами.

### ТКЛР МОНО- И ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО SiC

Согласно модели Дебая, тепловые колебания кристаллической решетки рассматриваются как гармоничные смещения атомов относительно среднего (равновесного) положения. При таком потенциале тело не должно менять свои размеры (длину, объем) с изменением температуры, поскольку колебания атомов симметричны относительно равновесного положения и, следовательно, межатомные расстояния должны быть неизменными. Однако реальные тела, как правило, увеличивают свои размеры с ростом температуры.



С. Н. Перевислов  
E-mail: perevislov@mail.ru

Тепловое расширение твердых тел хорошо изучено и объяснено с фундаментальной точки зрения ангармоничностью воздействия на расстояния равновесных связей [12], а тепловое расширение отдельных структурных координационных многогранников рассмотрено и полностью объяснено в публикации [13]. Некоторые соединения представлены обычными структурами, характеризующимися тепловым расширением катионных и анионных связей. Необычная структурная особенность характерна для SiC, который существует в множественных кристаллических модификациях и поли типах, схожих по своим базовым структурным принципам и тесно связанных посредством последовательно упакованных слоев. Результаты измерений ТКЛР трех основных поли типов карбида кремния (3С, 4Н и 6Н [8–11]) позволяют проанализировать влияние структурных эффектов SiC на его тепловое расширение.

Структура SiC состоит из тетраэдрически скоординированных многогранных единиц, которые образуют базовые плоскости слоев и последовательно либо параллельно укладываются относительно разных плоскостей, образуя таким образом поли типы. Тепловое расширение кубического 3С [10] и гексагональных 4Н [9] и 6Н [8] поли типов SiC в интервале 20–1000 °С рассчитано с учетом определения параметров кристаллической решетки (табл. 1) методом рентгеновской дифракции и последующего составления поли номов зависимости ТКЛР от температуры.

Главные осевые ТКЛР ( $\alpha$ ) выражаются поли номами второго порядка:

$$\alpha_{3C} = 3,19 \cdot 10^{-6} + 3,60 \cdot 10^{-9} T - 1,68 \cdot 10^{-12} T^2,$$

$$\alpha_{4H} = 3,21 \cdot 10^{-6} + 3,56 \cdot 10^{-9} T - 1,62 \cdot 10^{-12} T^2,$$

$$\alpha_{6H} = 3,27 \cdot 10^{-6} + 3,25 \cdot 10^{-9} T - 1,36 \cdot 10^{-12} T^2$$

вдоль оси X и

$$\alpha_{3C} = 3,19 \cdot 10^{-6} + 3,60 \cdot 10^{-9} T - 1,68 \cdot 10^{-12} T^2,$$

$$\alpha_{4H} = 3,09 \cdot 10^{-6} + 2,63 \cdot 10^{-9} T - 1,08 \cdot 10^{-12} T^2,$$

$$\alpha_{6H} = 3,18 \cdot 10^{-6} + 2,48 \cdot 10^{-9} T - 8,51 \cdot 10^{-13} T^2,$$

вдоль оси Y.

Значения ТКЛР кристаллов SiC поли типов 3С, 4Н и 6Н вдоль оси X практически не отличаются друг от друга во всем диапазоне от 20 до 1000 °С, в то время как вдоль оси Y разница тепловых расширений разных поли типов при высокой температуре существенна.

ТКЛР поли типа 3С, как и других поли типов SiC, непрерывно растет от  $3,26 \cdot 10^{-6}$  1/°С при комнатной температуре до  $5,11 \cdot 10^{-6}$  1/°С при 1000 °С [10]. ТКЛР поли типа 4Н при комнатной температуре составляет  $3,28 \cdot 10^{-6}$  1/°С, при 1000 °С  $5,15 \cdot 10^{-6}$  1/°С (вдоль оси X) и, соответственно,  $3,14 \cdot 10^{-6}$  и  $4,64 \cdot 10^{-6}$  1/°С (вдоль оси Y) [9]. Для поли типа 6Н соответствующие показатели равны  $3,33 \cdot 10^{-6}$  и  $5,16 \cdot 10^{-6}$  1/°С (вдоль оси X),  $3,23 \cdot 10^{-6}$  и  $4,81 \cdot 10^{-6}$  1/°С (вдоль оси Y) [8].

Главная особенность монокристаллов кубической модификации  $\beta$ -SiC, а также гексагональных поли типов 2Н, 4Н и 6Н — наличие анизотропии теплового расширения при изменении температуры [9]. При комнатной температуре тепловое расширение поли типа 4Н почти изотропно, однако с повышением температуры анизотропия теплового расширения быстро возрастает. Повышение температуры приводит к увеличению параметра кристаллической решетки с у  $\alpha$ -SiC при неизменном параметре а, что, несомненно, приводит к анизотропии теплового расширения. В направлении оси X анизотропии теплового расширения разных поли типов SiC практически не наблюдается, а в направлении оси Y она становится заметна с ростом температуры. Для поли кристаллических композиционных материалов на основе SiC при спекании осуществляется фазовый переход карбида кремния 3С → 2Н → 4Н → 6Н [14].

Политип 4Н  $\alpha$ -SiC проявляет большую анизотропию теплового расширения, чем политип 6Н [15], у которого заметно ослабление анизотропии теплового расширения. При комнатной температуре политип 6Н SiC является лишь слегка анизотропным по тепловому расширению. Однако при повышении температуры от 20 до 1000 °С анизотропия теплового расширения непрерывно увеличивается.

## ТКЛР МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ SiC

ТКЛР является важной характеристикой, отражающей прочность межатомных связей в монокристаллах, а в поли кристаллических материалах определяет их устойчивость при переменной тепловой нагрузке.

Характер теплового расширения поли кристаллических материалов на основе SiC определяется в первую очередь их фазовым составом. В табл. 2 приведены значения ТКЛР карбид-кремниевых материалов до 2000 °С [16, 17]. Пока-

Таблица 1. Кристаллические характеристики разных поли типов карбида кремния

| Модификация   | Политип | Кристаллическая решетка | Степень гексагональности, % | Параметр решетки |         |         |
|---------------|---------|-------------------------|-----------------------------|------------------|---------|---------|
|               |         |                         |                             | a, Å             | c, Å    | c/a     |
| $\beta$ -SiC  | 3С      | Кубическая              | 0                           | 4,3596           | —       | —       |
| $\alpha$ -SiC | 2Н      | Гексагональная          | 100                         | 3,0760           | 5,0780  | 1,6508  |
|               | 4Н      | »                       | 50                          | 3,0800           | 10,0810 | 3,2731  |
|               | 6Н      | »                       | 33,3                        | 3,0806           | 15,1173 | 4,9073  |
|               | 8Н      | »                       | 25                          | 3,0790           | 20,1470 | 6,5433  |
|               | 15R*    | Ромбоэдрическая         | 40                          | 3,0800           | 37,8170 | 12,2782 |

\* Параметры кристаллической решетки указаны в пересчете на гексагональную упаковку.

Таблица 2. Значения ТКЛР SiC-материалов

| Материал                        | Температура, °C | ТКЛР, $10^{-6}$ 1/°C |
|---------------------------------|-----------------|----------------------|
| Монокристалл $\alpha$ -SiC      | 25–1000         | 5,12                 |
|                                 | 25–1500         | 5,48                 |
|                                 | 25–2000         | 5,77                 |
|                                 |                 |                      |
| Монокристалл $\beta$ -SiC       | 200             | 3,8                  |
|                                 | 400             | 4,3                  |
|                                 | 600             | 4,8                  |
|                                 | 800             | 5,2                  |
|                                 | 1000            | 5,8                  |
|                                 | 1400–1800       | 5,5                  |
| SiC:                            |                 |                      |
| реакционно-спеченный            | 90–1200         | 4,1–4,3              |
| SiC на связке:                  |                 |                      |
| кремнеземистой                  | 20–1400         | 4,0–5,2              |
| высокоглиноземистой             | 20–1300         | 4,8–5,3              |
| нитридокремниевой               | 20–1300         | 3,8–4,9              |
| Пиролитический SiC, содержащий: |                 |                      |
| 0 % углерода                    | 25              | 3,5                  |
|                                 | 500             | 4,5                  |
|                                 | 1000            | 5,5                  |
| 11,6 % углерода                 | 25              | 3,2                  |
|                                 | 500             | 4,1                  |
|                                 | 1000            | 5,1                  |
| 33,4 % углерода                 | 25              | 3,0                  |
|                                 | 500             | 4,0                  |
|                                 | 1000            | 4,9                  |
| 1 об. % кремния                 | 25              | 4,3                  |
|                                 | 500             | 5,1                  |
|                                 | 1000            | 5,8                  |
|                                 | 1500            | 5,3                  |
|                                 | 2000            | 5,2                  |

зано, что поликристаллический SiC, полученный реакционным спеканием, наряду с материалами на нитридокремниевой связке обладает наиболее низким тепловым расширением.

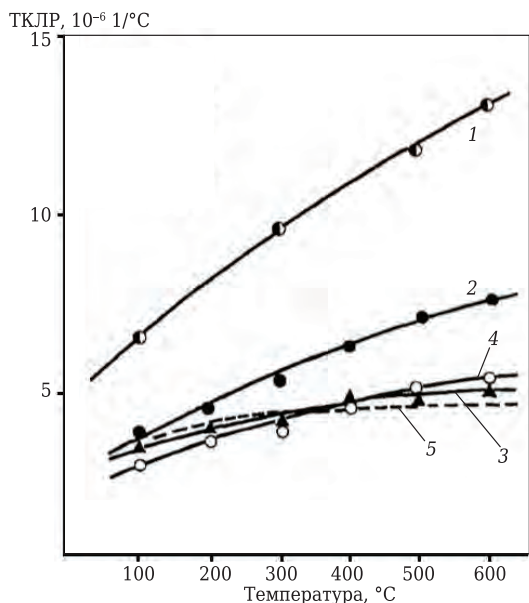


Рис. 1. Температурные зависимости ТКЛР карбидкремниевых материалов: 1 — SiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — SiC-B<sub>4</sub>C; 3 — реакционно-спеченный SiC; 4 — SiC-BeO; 5 — монокристалл SiC

Особенности теплового расширения SiC могут быть связаны с незначительным количеством структурных примесей. В пиролитических карбидкремниевых материалах, содержащих свободный углерод, увеличение его количества до 33,4 % при равной температуре приводит к снижению теплового расширения, а при дальнейшем увеличении содержания углерода, вероятнее всего, к возрастанию теплового расширения (см. табл. 2). Содержание около 1 об. % свободного кремния в составе пиролитического SiC обеспечивает значительное увеличение теплового расширения в интервале 20–2000 °C (см. табл. 2). Небольшое снижение теплового расширения связано с плавлением кремния (при 1410 °C) и, как следствие, с уменьшением объема материала [18].

Авторы статьи [7] исследовали влияние пористости и спекающих добавок (1,5 мас. % BeO, 0,5 мас. % B + 1 % C, 2 мас. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на тепловое расширение SiC-керамики. В процессе спекания пространство между частицами SiC заполняет связующая фаза, поэтому тепловое расширение композиционного материала определяется ТКЛР матрицы (частиц SiC) и связующей фазы. Значения ТКЛР монокристаллического образца [19] и поликристаллических образцов на основе SiC с небольшим содержанием добавок [7] близки. Добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существенно увеличивает тепловое расширение керамики на основе SiC [5], что объясняется высокими значениями ТКЛР Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $7,8 \cdot 10^{-6}$  1/°C при комнатной температуре и  $11,0 \cdot 10^{-6}$  1/°C при 1800 °C), повышающего тепловое расширение композиционного материала (рис. 1). Согласно данным [6], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на границах зерен SiC образует аморфную фазу с оксидом кремния, т. е. силы свя-

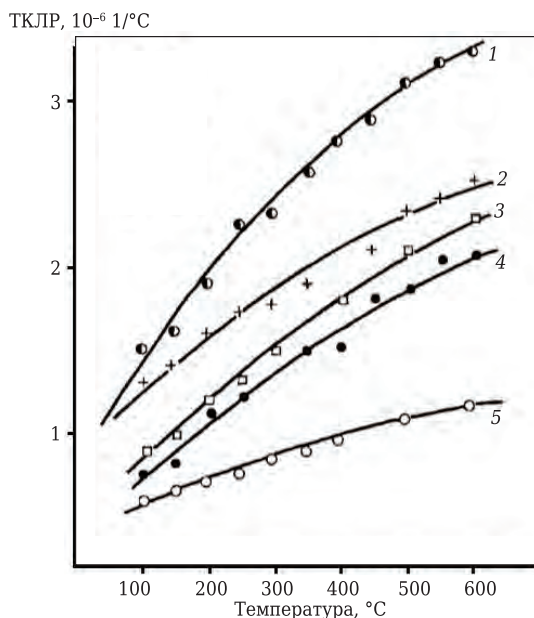


Рис. 2. Температурные зависимости ТКЛР керамики SiC-B<sub>4</sub>C пористостью 20 (1), 25 (2), 29 (3), 36 (4) и 41,2 % (5)



Таблица 3. Температурные зависимости ТКЛР разных материалов

| Температура, °C | ТКЛР, 10 <sup>-6</sup> 1/°C         |                        |                                                    |                       |                                         |                        |                                      |
|-----------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
|                 | B <sub>4</sub> C* <sup>2</sup> [21] | AlN* <sup>1</sup> [22] | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> * <sup>2</sup> [22] | BN* <sup>2</sup> [22] | TiC <sub>0,96</sub> * <sup>1</sup> [23] | TiN* <sup>1</sup> [23] | TiB <sub>2</sub> * <sup>1</sup> [24] |
| 25              | 3,9                                 | 4,8                    | 2,7                                                | 0,8                   | 7,4                                     | 8,7                    | 4,5                                  |
| 300             | 4,1                                 | 4,9                    | 2,9                                                | –                     | 7,6                                     | 8,9                    | 4,6                                  |
| 500             | 4,8                                 | 5,0                    | 3,0                                                | –                     | 7,7                                     | 9,1                    | 4,7                                  |
| 1000            | 5,3                                 | 5,1                    | 3,2                                                | –                     | 7,9                                     | 9,4                    | 4,9                                  |
| 1400            | 4,9                                 | –                      | –                                                  | –                     | –                                       | –                      | 5,2                                  |

\*<sup>1</sup> Материалы на основе AlN, TiC<sub>0,96</sub>, TiN, TiB<sub>2</sub> для определения ТКЛР получены спеканием.

\*<sup>2</sup> Материалы на основе B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN для определения ТКЛР получены горячим прессованием.

зи на границе оксидная фаза – SiC ослабляются, что приводит к дополнительному росту ТКЛР.

Одним из самых интересных свойств, наблюдаемых в карбиде кремния, является возможность получения отрицательного ТКЛР [20], что указывает на сжатие тетраэдрически скоординированной решетки при нагревании; отрицательные значения ТКЛР наблюдаются при низких температурах (<120 K) [20].

Тепловое расширение реальных поликристаллических материалов на основе SiC определяется следующими основными факторами: концентрацией примесей и дефектов, наличием и видом спекающих добавок, присутствием вторичных фаз в составе материала, характеризующихся высоким тепловым расширением, а также пористостью (рис. 2) и др. Температурные зависимости ТКЛР разных бескислородных соединений приведены в табл. 3.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения реакционно-спеченных SiC-материалов (SiSiC-материалов) использовали порошки α-SiC марки M40 с размером частиц  $d_{0,5} = 28,9$  мкм и марки M5 с  $d_{0,5} = 3,7$  мкм; технического углерода марки K-354 и технического кремния марки Kp00. Соотношение порошков SiC марок M40 и M5 для всех составов 2:1. Технологический процесс получения материалов включал перемешивание компонентов в барабанном смесителе; пластифицирование шихты 2 %-ным водным раствором полиэтиленгликоля; гранулирование; полусухое прессование образцов диаметром 5 и высотой 25 мм; сушку и высокотемпературную пропитку расплавом кремния при 1600 °C в вакууме [25, 26]. Составы материалов приведены в табл. 4.

Искусственная пористость материалов создается путем увеличения количества углерода в исходной шихте и снижения исходного количества кремния.

Жидкофазно-спеченные SiC-материалы (LPSSiC-материалы) получали по технологии, описанной в публикациях [27–29]. В качестве исходного сырья использовали α-SiC марки M5, измельченный в планетарной мельнице до размера частиц  $d_{0,5} = 0,8$  мкм, в качестве оксидной добавки — смесь порошков Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 3 : 5, образующих на стадии спекания алюмоиттриевый гранат (YAG) [30]. Технологический процесс полу-

Таблица 4. Исходные составы и свойства SiSiC-материалов

| Концентрация компонента, мас. % |         | Плотность (ρ±0,02), г/см <sup>3</sup> | Пористость (П±0,1), % |
|---------------------------------|---------|---------------------------------------|-----------------------|
| α-SiC (M40 + M5)                | углерод |                                       |                       |
| 90                              | 10      | 3,11                                  | 0                     |
| 90                              | 10      | 3,04                                  | 1,0                   |
| 90                              | 10      | 3,00                                  | 2,0                   |
| 88                              | 12      | 2,90                                  | 5,0                   |
| 86                              | 14      | 2,85                                  | 8,0                   |
| 85                              | 15      | 2,80                                  | 10,0                  |
| 82                              | 18      | 2,75                                  | 12,0                  |

Таблица 5. Исходные составы и свойства LPSSiC-материалов

| Концентрация компонента, мас. % |                                                                 | Плотность (ρ±0,02), г/см <sup>3</sup> | Пористость (П±0,1), % |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| SiC                             | 3Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                       |                       |
| 80                              | 20                                                              | 3,33                                  | 0,8                   |
| 85                              | 15                                                              | 3,29                                  | 1,4                   |
| 90                              | 10                                                              | 3,23                                  | 2,8                   |
| 95                              | 5                                                               | 3,18                                  | 3,8                   |

чения LPSSiC-материалов включал перемешивание компонентов в барабанном смесителе; пластифицирование шихты 2 %-ным водным раствором полиэтиленгликоля; гранулирование; полусухое прессование образцов диаметром 6 и высотой 30 мм; сушку и высокотемпературное спекание при 1930 °C в течение 1 ч в атмосфере аргона [31]. Составы материалов приведены в табл. 5.

Горячепрессованный карбид кремния (HPSiC) получали из измельченного порошка α-SiC ( $d_{0,5} = 0,8$  мкм), в качестве спекающей добавки использовали 5 мас. % YAG. Термообработку в установке горячего прессования осуществляли при температуре 1850 °C и давлении 30 МПа в течение 15 мин в атмосфере аргона [32]. Образец в виде таблетки разрезали алмазным диском на части размерами 5×5×25 мм для проведения термических испытаний. Полученная керамика обладает следующими свойствами: ρ = 3,24 г/см<sup>3</sup>, П = 1,0 %. Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания, ТКЛР — на dilatометре DIL 402 C в интервале 20–1800 °C в атмосфере аргона. Образцы помещали в горизонтальный графитовый держатель, оснащенный графитовым толкателем с высокоточным преобразователем смещения. Нагревание осуществляли до 1800 °C

(для LPSSiC- и HPSiC-материалов) и до 1400 °C (для SiSiC-материалов).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

Пористость существенно влияет на тепловое расширение материалов (рис. 3). Стандартные SiSiC-материалы получают пористостью, близкой к нулю. ТКЛР таких материалов имеет максимальные значения во всем температурном интервале (см. рис. 3). При пористости 12 % ТКЛР SiSiC-материалов снижается до  $3,8 \cdot 10^{-6}$  1/°C (при 1400 °C). Тепловое расширение SiSiC-материалов зависит от дисперсного состава исходных порошков SiC, количества и вида вводимого углеродного компонента (углерод, графит, нефтяной кокс и др.), количества кремния и метода пропитки кремнием пористой заготовки, температуры и длительности процесса силицирования. При изменении параметров реакционного спекания можно получать SiC-материалы разной пористости (см. табл. 4) с разными значениями ТКЛР (см. рис. 3). При увеличении пористости SiSiC-материалов их ТКЛР снижается, однако такие материалы характеризуются низким уровнем механических свойств [25].

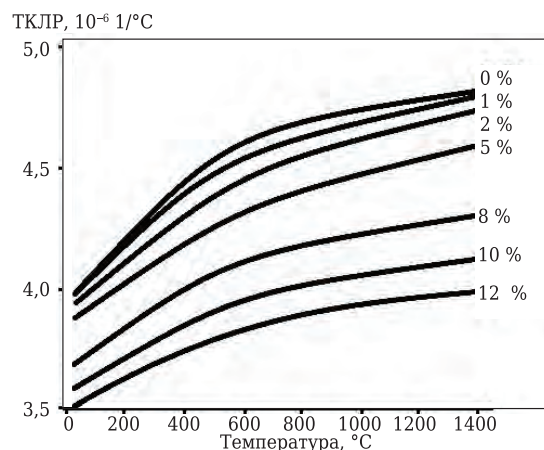


Рис. 3. Температурные зависимости ТКЛР SiSiC-материалов разной пористости (указана на кривых)

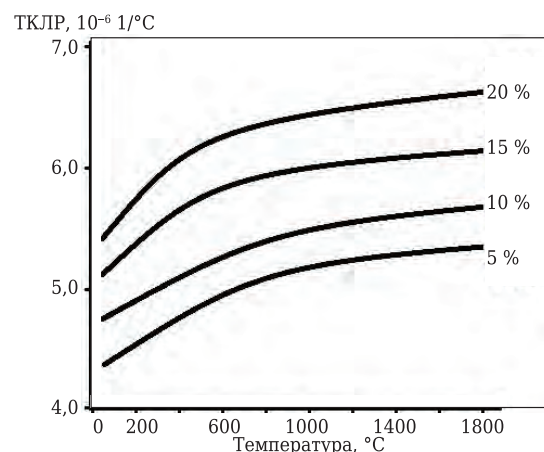


Рис. 4. Температурные зависимости ТКЛР LPSSiC-материалов при разном содержании в них YAG (указано на кривых)

При реакционном спекании SiC-материалов между первичными частицами  $\alpha$ -SiC формируется фаза вторичного  $\beta$ -SiC [25]; в материале присутствует также до 5 об. % Si как свободного, так и в виде твердого раствора Si в  $\beta$ -SiC. Все фазовые составляющие имеют равное или близкое с карбидом кремния тепловое расширение, поэтому беспористый SiSiC-материал характеризуется меньшим тепловым расширением во всем температурном интервале, чем LPSSiC-материал (рис. 3–5). Высокопористый материал ( $P = 12$  %) характеризуется меньшим изменением теплового расширения в интервале 20–1400 °C по сравнению с беспористым SiSiC-материалом.

Тепловое расширение оксидов значительно выше, чем у карбида кремния, поэтому LPSSiC-материалы с высоким содержанием YAG (20 мас. %) имеют более высокий ТКЛР, чем материалы с 5 мас. % YAG (см. рис. 4), однако из-за их высокой пористости они характеризуются низким уровнем механических свойств.

Сравнивая HPSiC- и LPSSiC-материалы с равным количеством оксидных добавок (5 мас. %), можно отметить преимущества HPSiC-материалов (см. рис. 5) из-за низкой пористости. Тепловое расширение HPSiC-материала ниже, чем беспористого SiSiC-материала, однако можно предположить, что при увеличении содержания оксидов (>5 мас. %) ТКЛР HPSiC-материала будет выше, чем у SiSiC-керамики.

Путем изменения пористости и правильного выбора спекающих добавок можно получить SiC-материалы с разными значениями ТКЛР, отвечающие требованиям конкретных областей применения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены ТКЛР керамики на основе SiC, полученной реакционным и жидкофазным спеканием, горячим прессованием. При увеличении пористо-

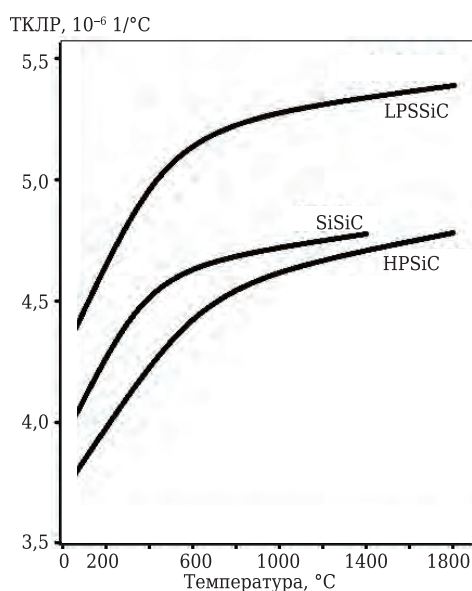


Рис. 5. Температурные зависимости ТКЛР керамики на основе SiC

сти реакционно-спеченных материалов их тепловое расширение уменьшается. Поскольку оксиды характеризуются более высоким тепловым расширением, чем SiC, то у жидкофазно-спеченного SiC-материала при увеличении содержания в нем оксидов ТКЛР растёт. Наиболее низкое значение ТКЛР наблюдается у горячепрессованного SiC-материала при малом содержании в нем оксидов (5 мас. %).

# Библиографический список

1. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — Enceram : Menith Wood. UK, Worcester, 2011. — 331 p.
2. **Гаршин, А. П.** Реакционно-спеченные карбидокремниевые материалы конструкционного назначения. Физико-механические и триботехнические свойства / А. П. Гаршин, С. Г. Чулкин. — СПб. : изд-во Политехн. ун-та, 2006. — 84 с.
3. **Гаршин, А. П.** Карбид кремния. Монокристаллы, порошки и изделия на их основе / А. П. Гаршин. — СПб. : изд-во Политехн. ун-та, 2006. — 124 с.
4. **Кржижановский, Р. Е.** Теплофизические свойства неметаллических материалов. Окислы : справочная книга / Р. Е. Кржижановский, З. Ю. Штерн. — Л. : Энергия, 1973. — 118 с.
5. **Bortz, S. A.** Properties of structural ceramics / S. A. Bortz, D. C. Larsen // Camp. J. Jan. — 1981. — № 2. — P. 16–31.
6. **Hikata, A.** Ultrasonic study of sintered SiC at low temperatures / A. Hikata, C. Elbaum, Y. Inomata [et al.] // Mater. Res. Bull. — 1985. — Vol. 20, № 7. — P. 823–828.
7. **Palchae, D. K.** Thermal expansion of silicon carbide materials / D. K. Palchae, Z. K. Murlieva, K. S. Palchae // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 1994. — Vol. 66, № 6. — P. 660–662.
8. **Li, Z.** Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of silicon carbide / Z. Li, R. C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc. — 1986. — Vol. 69, № 12. — P. 863–866.
9. **Li, Z.** Thermal expansion of the hexagonal (4H) polytype of SiC / Z. Li, R. C. Bradt // J. Appl. Phys. — 1986. — Vol. 60, № 2. — P. 612–614.
10. **Li, Z.** Thermal expansion of the cubic (3C) polytype of SiC / Z. Li, R. C. Bradt // J. Mater. Sci. — 1986. — Vol. 21, № 12. — P. 4366–4368.
11. **Li, Z.** Thermal expansion and thermal expansion anisotropy of SiC polytypes / Z. Li, R. C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc. — 1987. — Vol. 70, № 7. — P. 445–448.
12. **Touloukian, Y. S.** Thermal conductivity-metallic elements and alloys / Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor [et al.] // Thermophysical Properties of Matter. — 1970. — Vol. 1. — P. 873–878.
13. **Hazen, R. M.** Comparative crystal chemistry. Temperature, pressure, composition and the variation of crystal structure / R. M. Hazen, L. M. Finge // Conference Proceedings of University of Tokyo Hongo, Tokyo, Japan, 1982. — P. 115.
14. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582.
15. **Перевислов, С. Н.** Микроструктура и механические свойства LPSSiC-материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47.
15. **Wyckoff, R. W. G.** Crystal Structure / R. W. G. Wyckoff. — New York : Liter science, 1963. — 111 p.

16. **Гнесин, Г. Г.** Карбидокремниевые материалы / Г. Г. Гнесин. — М. : Metallurgy, 1977. — 216 с.
17. **Гнесин, Г. Г.** Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев : Техника, 1987. — 159 с.
18. **Хениш, Г.** Карбид кремния / Г. Хениш, Р. Рой. — М. : Мир, 1972. — 349 с.
19. **Новикова, С. И.** Термическое расширение твердого тела / С. И. Новикова. — М. : Наука, 1974. — 293 с.
20. **Talwar, D. N.** Thermal expansion coefficient of 3C-SiC / D. N. Talwar, J. C. Sherbondy // Applied Physics Letters. — 1995. — Vol. 67, № 22. — P. 3301–3303.
21. **Tsagareishvili, G. V.** Thermal expansion of boron and boron carbide / G. V. Tsagareishvili, T. G. Nakashidze, J. S. Jobava [et al.] // Journal of the Less Common Metals. — 1986. — Vol. 117, № 1/2. — P. 159–161.
22. **Косолапова, Т. Я.** Неметаллические тугоплавкие соединения / Т. Я. Косолапова, Т. В. Андреева, Т. С. Бартыцкая [и др.]. — М. : Metallurgy, 1985. — 224 с.
23. **Косолапова, Т. Я.** Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / Т. Я. Косолапова. — М. : Metallurgy, 1986. — 928 с.
24. **Самсонов, Г. В.** Борицы / Г. В. Самсонов, Т. И. Сербрякова, В. А. Геронов. — М. : Атомиздат, 1975. — 376 с.
25. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319.
26. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. — IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074.
27. **Markov, M. A.** Preparation of MoSi<sub>2</sub>-SiC-ZrB<sub>2</sub> structural ceramics by free sintering / M. A. Markov, S. S. Ordan'yan, S. V. Vikhman [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 4. — P. 385–388.
28. **Марков, М. А.** Получение конструкционной керамики в системе MoSi<sub>2</sub>-SiC-ZrB<sub>2</sub> свободным спеканием / М. А. Марков, С. С. Орданьян, С. В. Вихман [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 8. — С. 34–37.
28. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / S. N. Perevislov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 168–173.
29. **Перевислов, С. Н.** Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.
29. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin [et al.] // Inorg. Mater. : Applied Research. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678.
30. **Lysenkov, A. S.** Composite material Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC with calcium aluminate additive / A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov [et al.] // Journal of Physics : conference series. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012036.
31. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.
32. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // Inorg. Mater. — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225. ■

Получено 05.04.20  
© С. Н. Перевислов, 2020 г.



# ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять в соответствии с ГОСТ 7.1–2003. Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень, адрес и телефон каждого автора. Также следует указать контактное лицо, чей E-mail будет указан при публикации. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Если статья отправлена по E-mail, допускается оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, EPS. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, в качестве оригиналов не принимаются, как не обеспечивающие стандартного качества полиграфического исполнения.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издателю авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья, пришедшая в редакцию от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем статья отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics» вместе с английской версией, присланной автором. Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

## RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree, address and telephone of every author should be given in the article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- If the article is sent by e-mail it is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG, EPS. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

- Журнал приветствует, если авторы, в тех случаях, когда это возможно и применимо, помещают данные, подтверждающие результаты их исследований, на общедоступных ресурсах (репозиториях). Авторам и редакторам, которые не располагают предпочитаемыми репозиториями, рекомендуется ознакомиться со списком таких ресурсов, представленным издательством «Springer Nature», а также с политикой издательства в отношении исследовательских данных.

### - Список ресурсов

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### - Политика в отношении исследовательских данных

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы. Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

- DataCite <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов, с которой можно связаться по адресу [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). Эта служба дает рекомендации по соответствию политике в области исследовательских данных и поиску ресурсов для их размещения. Она независима от редакций журналов, книг и конференций и не дает советов по рукописям.

- The journal encourages authors, where possible and applicable, to deposit data that support the findings of their research in a public repository. Authors and editors who do not have a preferred repository should consult «Springer Nature's» list of repositories and research data policy.

### • List of Repositories

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/repositories>

### • Research Data Policy

<http://www.springernature.com/gp/group/data-policy/faq>

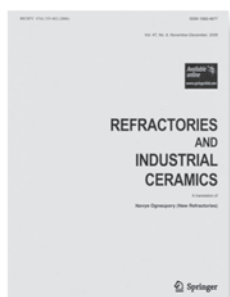
General repositories — for all types of research data — such as figshare and Dryad may also be used.

Datasets that are assigned digital object identifiers (DOIs) by a data repository may be cited in the reference list. Data citations should include the minimum information recommended by DataCite: authors, title, publisher (repository name), identifier.

• DataCite <https://www.datacite.org/>

«Springer Nature» provides a research data policy support service for authors and editors, which can be contacted at [researchdata@springernature.com](mailto:researchdata@springernature.com). This service provides advice on research data policy compliance and on finding research data repositories. It is independent of journal, book and conference proceedings editorial offices and does not advise on specific manuscripts.

## ВНИМАНИЕ!



Просим в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», после русской версии дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

Содержание журнала «Refractories and Industrial Ceramics» с указанием авторов, названия статьи, года издания, номера выпуска, страниц, номера журнала публикуется в Интернете:

<http://link.springer.com/journal/11148>

Редакция

М. С. Канапинов<sup>1</sup>, к. т. н. Г. М. Кашкаров<sup>1</sup>, Т. В. Новоселова<sup>2</sup> (✉),  
д. т. н. Н. П. Тубалов<sup>1</sup>, Л. В. Толмачёва<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет имени И. И. Ползунова», г. Барнаул, Россия

<sup>2</sup> Политехнический университет — филиал ФГБОУ ВО «Донской государственный технический университет», г. Таганрог, Россия

УДК 666.798.2-127.017:620.17

## ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПРОНИЦАЕМЫХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящей работе основу шихты для получения пористых материалов составляют промышленные отходы машиностроительных предприятий, представляющие собой оксиды металлов (окалина легированной стали) и металлические порошки. В этой связи исследования, направленные на создание новых пористых проницаемых металлокерамических материалов (ППММ) с частичным или полным добавлением порошков оксидов металлов и металлов, являются актуальными. Исследовали влияние оксида хрома, хрома и никеля на физико-механические и функциональные свойства материалов, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Определены физико-механические характеристики полученных материалов с разным содержанием компонентов в шихте. Введение в реакционную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$  оксида хрома создает более однородную структуру сплава с образованием сплошных оксидов железа, введение хрома приводит к более равномерному распределению металлокерамического компонента в каркасе, что позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих. Никель, введенный в исходную шихту, образует в реакционной системе Fe–Ni–Al интерметаллические соединения на основе системы Ni–Al, а поскольку этот процесс экзотермический, повышается растворимость Ni в Al и уменьшается разделение по фазам. При этом снижается размер пор и увеличиваются предел прочности при сжатии и коррозионная стойкость ППММ.

**Ключевые слова:** самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), пористый проницаемый металлокерамический материал (ППММ), очистка отработавших газов дизелей, металлокерамический каркас, интерметаллические соединения.

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые проницаемые металлокерамические материалы (ППММ) используют в разных отраслях промышленности, например в качестве фильтрующих элементов очистки жидкостей и газов от вредных примесей. Технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) позволяет изготавливать ППММ на основе окалины легированной стали (до 60 мас. %) [1–7], пригодные для применения в качестве фильтров отработавших газов ДВС, в частности дизелей [8–11]. Изучение зависимости свойств ППММ от состава исходных компонентов

шихты — одно из необходимых условий оптимизации свойств СВС-материала. Существует определенный интервал состава исходных реагентов, при котором возможно проведение СВС. Цель работы — изучение таких зависимостей. Это позволит влиять на свойства ППММ и, кроме того, станет основой технологических рекомендаций по изменению его эксплуатационных свойств. Для ППММ в качестве фильтров основными эксплуатационными свойствами являются пределы прочности при сжатии и изгибе, пористость, диаметр пор, модуль упругости.

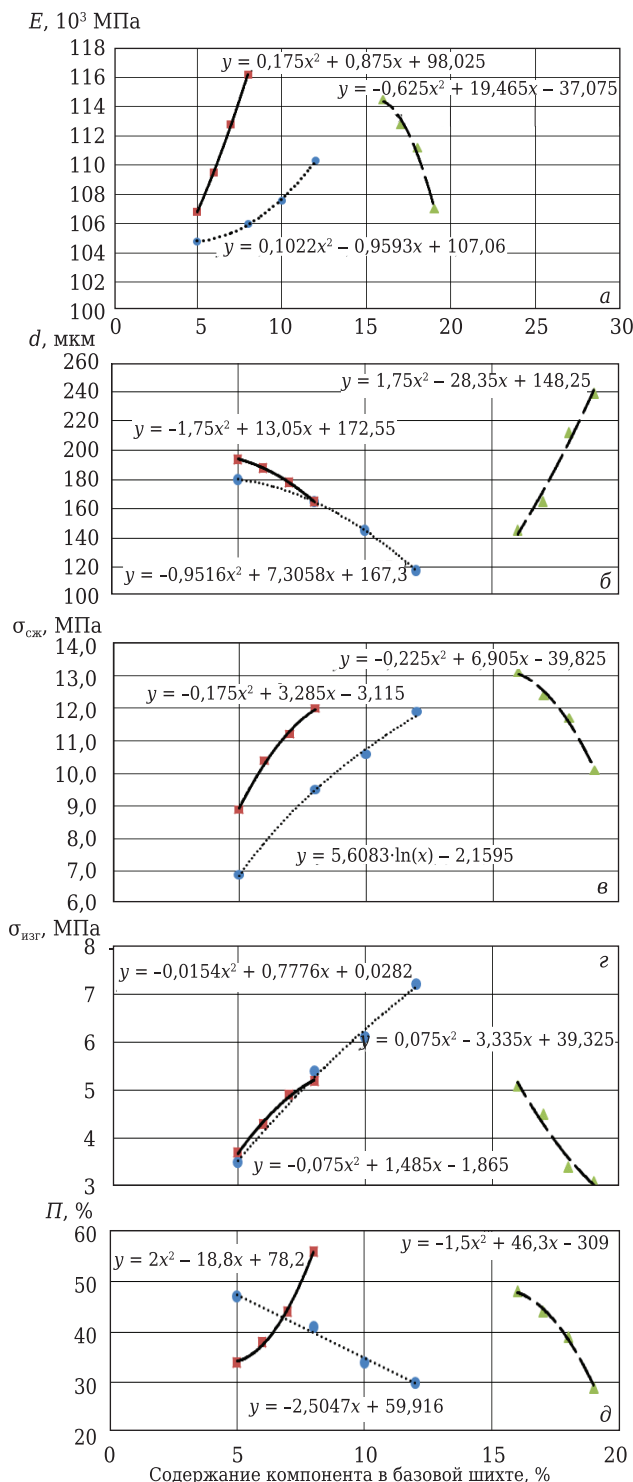
### ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ШИХТЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ППММ

Результаты экспериментальных исследований механических характеристик полученных ППММ в зависимости от содержания в них  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Cr и Ni в базовой шихте показаны на ри-



Т. В. Новоселова  
E-mail: tatnovos@mail.ru

сунке, а–д. Построены точечные диаграммы зависимости физико-механических свойств ППММ (модуля упругости  $E$ , среднего диаметра пор  $d$ , пределов прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  и изгибе  $\sigma_{изг}$ , пористости  $P$ ) от содержания Ni, Cr и  $Cr_2O_3$ . Полученные зависимости  $E = f(Ni)$ ,



Зависимости модуля упругости  $E$  (а), диаметра пор  $d$  (б), предела прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$  (в) и изгибе  $\sigma_{изг}$  (г), пористости  $P$  (д) ППММ от содержания в базовой шихте Ni (●), Cr (■) и  $Cr_2O_3$  (▲)

$E = f(Cr)$ ,  $E = f(Cr_2O_3)$ ,  $d = f(Ni)$ ,  $d = f(Cr)$ ,  $d = f(Cr_2O_3)$ ,  $\sigma_{сж} = f(Ni)$ ,  $\sigma_{сж} = f(Cr)$ ,  $\sigma_{сж} = f(Cr_2O_3)$ ,  $\sigma_{изг} = f(Ni)$ ,  $\sigma_{изг} = f(Cr)$ ,  $\sigma_{изг} = f(Cr_2O_3)$ ,  $P = f(Ni)$ ,  $P = f(Cr)$ ,  $P = f(Cr_2O_3)$  аппроксимированы с помощью линий тренда: линейной, степенной, логарифмической и полиномиальной функций (см. рисунок, а–д).

Для получения требуемых при эксплуатации механических свойств пористых материалов (диаметра пор, пористости, модулей упругости, механического напряжения на изгиб, сжатие, виброустойчивости, коррозионной стойкости) в качестве базового состава шихты взяты порошок окалины легированной стали 18Х2Н4МА (0,18 % углерода, 4 % никеля и 2 % хрома), кристаллический порошок  $Al_2O_3$  и порошок алюминия.

СВС предполагает, что перераспределение составляющих кристаллической структуры происходит в масштабах порядка межатомных расстояний, т. е. возникают фазовые переходы упорядочения и неупорядочения. Решетка неупорядоченной фазы распадается на несколько подрешеток, в каждой из которых концентрация их составляющих отличается от средней концентрации в элементе ППММ. В соответствии с диаграммой состояния системы Fe–Al алюминий с железом образует твердые растворы, интерметаллические соединения и эвтектику. Основу конечного продукта составляют ферритные поля протяженностью от 10–300 мкм. Образование ферритных полей имеет следующие этапы: расплавление исходного феррита окалины в шихте; образование начальных глобул в реакции восстановления при раскислении; объединение их в протяженные формации при разделении по фазам (глобулы).

При получении ППММ особенностью СВС с базовым составом шихты ( $Fe_2O_3 + Al_2O_3 + Al$ ) является возникновение металлокерамического каркаса из восстановленного железа (в результате раскисления оксидов железа) и кристаллического  $Al_2O_3$ . При этом металлокристаллические макрообразования из-за интенсивного отвода тепла и газораспределения меняют свою форму, структуру и, как следствие, размер пор. Взаимодействие между алюминием и окалиной (феррит и оксиды  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) приводит к образованию в структуре ППММ сложных оксидов типа  $FeO(Al)_2O_3$  в виде частиц сложной огранки, занимающих до 80 % поверхности материала. Изменение огранки шпинельных частиц по пространству поверхности свидетельствует о переменном составе сложных оксидов.

Изготовленный ППММ имел предел прочности при сжатии 10–15 МПа и общую пористость более 50 %; размер сквозных пор разной формы (округлой, продолговатой, извилистой) составлял 50–400 мкм.



## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ХРОМА

При СВС  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной шихте совместно с окалиной при 2250 К участвует в реакциях восстановления металлов. Увеличение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исходной шихте до более 17 мас. % приводит к высвобождению хрома, оксидов и дополнительному легированию металлокерамического каркаса. Происходит увеличение жидкого расплава, частично заполняющего ранее образованные поры; пористость уменьшается.

Исходя из анализа самого процесса синтеза и продуктов взаимодействия в системе базовый состав – оксид хрома установлено, что происходят интенсивное взаимодействие компонентов при горении в процессе СВС и одновременное разделение по фазам оксидных продуктов, а затем последующая их кристаллизация. При этом основу материала составляют металлический хром, интерметаллическое соединение  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ , а также оксид алюминия  $\alpha$ - и  $\psi$ -модификаций.

Анализ ППММ позволяет предположить, что металлическая составляющая в виде жидких образований присоединяется к керамическому остову и происходит тем самым дальнейший рост металлических составляющих каркаса. При этом с ростом областей восстановленного хрома происходит разделение по фазам — перемещение хрома по несплошностям каркаса из оксида алюминия. Интерметаллическое соединение  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$  образуется в областях восстановленного металлического хрома, в которых концентрация растворенного алюминия соответствует стехиометрии интерметаллического соединения  $\text{Cr}_5\text{Al}_8$ .

## ВЛИЯНИЕ ХРОМА

Введение Cr уменьшает калорийность системы по сравнению с базовым составом и оксидом хрома, температура горения снижается на 100 °С. При этом Cr как легирующий компонент используется для изготовления ППММ не только как каталитический материал, но и как регулятор его физико-механических свойств. Более того, являясь эвтектикообразующим и  $\alpha$ -стабилизирующим по отношению к металлам с более низкой температурой плавления, Cr делает конечный продукт более однородным по структуре за счет большого объема возникающего  $\beta$ -твердого раствора и совместно с  $\alpha$ -фазой образует микроструктуру игольчатого типа.

При плавлении (в СВС-процессе при 2200 К) Cr, растекаясь по объему, гомогенизирует твердожидкую составляющую и экранирует зоны интенсивного тепловыделения (как более термостойкий). Более высокая температура плавления сужает пространственные границы твердожидкой области, повысив ее солидус, а значит, делает расплав более вязким. Таким об-

разом, создается перераспределение среды при фазообразовании.

Концентрация Cr в шихте до 14 мас. % не приводит к принципиальному изменению фазового состава ППММ. Эксперименты показали, что введение Cr в исходную шихту приводит к более равномерному распределению металлических составляющих в керамическом каркасе, а также к выравниванию микротвердости по поверхности материала; это указывает на гомогенизацию твердого раствора. Полученный ППММ сохраняет определенную структурную общность с составляющими шихты, хотя введение в шихту Cr с более высокой температурой плавления (чем у остальных составляющих) позволяет добиться более однородного распределения структурных составляющих уже в металлокерамическом каркасе материала. Введение в шихту 5–10 мас. % Cr позволяет увеличить предел прочности при сжатии, уменьшить диаметр пор и добиться их равномерного распределения.

## ВЛИЯНИЕ НИКЕЛЯ

Никель, введенный в реакционную смесь, снижает скорость реакции и, соответственно, замедляет разделение по фазам, что приводит к уменьшению размера пор, увеличению предела прочности при сжатии и коррозионной стойкости ППММ. При получении СВС-каталитических материалов Ni вводится в шихту как для стабилизации растекания расплава реагентов в процессе взаимодействия, так и для придания материалу каталитических свойств. Кроме того, Ni способствует образованию прочного каркаса пористого материала, увеличению удельной поверхности за счет растекания расплавов по поверхности частиц железа. Плавление алюминия начинается под действием подводимого извне теплового импульса и протекает за счет экзотермического процесса, повышая температуру раствора, что приводит к увеличению растворимости Ni в Al.

Известно [1–6, 10], что при взаимодействии Ni (температура плавления 1728 К) с Al (температура плавления 933 К) при СВС Al, растекаясь по объему керамического каркаса, взаимодействует с Ni, образуя на его поверхности тонкий слой интерметаллического соединения. Аналогичный процесс происходит и с Fe (температура плавления 1812 К). При этом расплав обогащается Ni за счет его растекания и растворения. По мере насыщения расплава Ni и диффузии атомов Al в металлическую решетку в нем возникают твердые продукты: твердый раствор  $\alpha\text{-Fe-Ni}$  и интерметаллические соединения  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}_3$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Более того, на поверхности макрочастиц Ni наблюдается растекание расплава с его насыщением алюминием в режиме реакционного растворения.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Введение в реакционную смесь  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ –Al до 18 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  создает более однородную структуру сплава с образованием сплошных оксидов железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и т. д.), но при этом возникают раковины и свищи, ухудшающие механические свойства ППММ. Большое значение имеет соотношение в шихте  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :Al для пористого ППММ: при изменении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ :Al от 1,0 до 1,6 пористость уменьшается в 1,5 раза, а эффективный диаметр сквозных пор возрастает в 1,6 раза. Таким образом, можно говорить об управляемости свойств ППММ при использовании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на стадии их формирования.

2. Введение в состав шихты до 14 мас. % Cr обеспечивает более равномерное распределение металлокерамического компонента в карка-

се и более однородное распределение структурных составляющих.

3. При введении в исходную шихту до 15 мас. % Ni в реакционной системе Fe–Ni–Al образуются интерметаллические соединения на основе Ni–Al, а поскольку этот процесс экзотермический, повышается растворимость Ni в Al и уменьшается разделение по фазам. При этом снижается размер пор, увеличиваются предел прочности при сжатии и коррозионная стойкость ППММ.

4. Увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в шихте от 45 до 60 % приводит к уменьшению скорости химического взаимодействия в реакции СВС (железа). Это вызывает уменьшение пределов прочности при сжатии на (7–8) % и при изгибе на (5–7) %.

# Библиографический список

1. **Мержанов, А. Г.** Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: 20 лет поисков и находок / А. Г. Мержанов. — Черноголовка : ИСМАН, 1989. — 91 с.
2. **Овчаренко, В. Е.** Влияние высокоэнергетических воздействий на микроструктуру синтезированной металлокерамики / В. Е. Овчаренко, О. П. Солоненко, А. Е. Чесноков, В. М. Фомин // Письма ЖТФ. — 2012. — Т. 39, № 21. — С. 77–94.
3. **Овчаренко, В. Е.** Высокотемпературный синтез металлокерамического сплава в порошковой смеси механически активированных металлических компонентов / В. Е. Овчаренко, О. В. Лапшин, О. П. Солоненко [и др.] // Материалы IV Всероссийской конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине». — Новосибирск : Нонпарель, 2011. — С. 229–233.
4. **Зенин, А. А.** Химия и физика горения и взрыва. Горение конденсированных и гетерогенных систем / А. А. Зенин, Г. А. Нерсисян. — Черноголовка : ИСМАН, 1980. — С. 6–67.
5. **Левашов, Е. А.** Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровицкая. — М. : БИНОМ, 2000. — 176 с.
6. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Материалы и технологии ; под ред. В. В. Евстигнеева и Е. М. Белова. — Наука, 2001. — 284 с.
7. **Kolomeets, M. A.** Porous SHS-materials based on iron oxide and aluminum with additions of alloying elements / M. A. Kolomeets, A. V. Maetskii, T. V. Novoselova [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 293–298.

**Колomeец, М. А.** Пористые СВС-материалы на основе оксида железа и алюминия с добавками легирующих элементов / М. А. Колomeец, А. В. Маецкий, Т. В. Новоселова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 37–42.

8. **Канапинов, М. С.** Металлокерамические пористые проницаемые материалы с каталитическими свойствами / М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, Т. В. Новоселова [и др.] // Перспективные материалы. — 2019. — № 1. — С. 54–64.

9. **Kanapinov, M. S.** Permeable cermet SHS-materials based on alloy-steel scale and ilmenite for cleaning diesel engine exhaust gases / M. S. Kanapinov, G. M. Kashkarov, O. A. Lebedeva [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 271–274.

**Канапинов, М. С.** Металлокерамические проницаемые СВС-материалы на основе окислы легированной стали и ильменита для очистки отработавших газов дизелей / М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, О. А. Лебедева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 112–116.

10. **Мельберт, А. А.** Каталитическая очистка отработавших газов дизелей / А. А. Мельберт, А. А. Новоселов ; под ред. проф. А. А. Мельберт. — Барнаул : Изд-во АлтГТУ, 2017. — 263 с.

11. **Канапинов, М. С.** Влияние технологических процессов на физико-механические свойства вибростойких пористых проницаемых металлокерамических материалов / М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, О. В. Яковлева [и др.] // Ползуновский вестник. — 2018. — № 2. — С. 140–145. ■

Получено 01.08.20

© М. С. Канапинов, Г. М. Кашкаров, Т. В. Новоселова, Н. П. Тубалов, Л. В. Толмачёва, 2020 г.

К. ф.-м. н. **С. Х. Сулейманов**<sup>1</sup> (✉), к. т. н. **В. Г. Бабашов**<sup>2</sup>, к. т. н. **М. У. Джанклич**<sup>1</sup>,  
к. т. н. **В. Г. Дыскин**<sup>1</sup>, **М. И. Дасковский**<sup>2</sup>, **С. Ю. Скрипачев**<sup>2</sup>,  
**Н. А. Кулагина**<sup>1</sup>, **Г. М. Арушанов**<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт материаловедения НПО «Физика – Солнце» Академии наук  
Республики Узбекистан, Ташкент, Республика Узбекистан

<sup>2</sup> ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт  
авиационных материалов», Москва, Россия

УДК 666.3:546.623-31-494+666.3:549.54.51-494]:662.997(575.1)

## ПОВЕДЕНИЕ ТЕПЛОЗАЩИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН $Al_2O_3$ И $SiO_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ПОТОКА СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГИИ

Приведены результаты испытаний теплозащитного материала на основе волокон  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  в концентрированном потоке солнечной энергии в условиях сильно неоднородного температурного и светового поля. Показано изменение структуры и морфологии материала в зависимости от температуры его термообработки. Материал сохраняет свои свойства при длительной экспозиции до 1600–1700 °С за счет образования стабильной структуры муллита и  $\alpha-Al_2O_3$ . Выше температуры плавления муллита (~1840 °С) материал деформируется и плавится, теряя свои физико-механические и теплоизоляционные свойства.

**Ключевые слова:** керамический композиционный материал (ККМ), волокна  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , муллит, Большая солнечная печь (БСП), концентрированный поток солнечной энергии.

**Т**енденции развития современного материаловедения показывают, что наиболее интенсивно в настоящее время в мире ведутся разработки и исследования в области композиционных материалов, армирующих компонентов, связующих для них и технологий их переработки. В России и Узбекистане сегменты рынка наукоемких конструкционных композиционных и специальных функциональных материалов и изделий из них недостаточно освоены, поэтому необходимы разработки новых материалов и технологий [1]. Вместе с тем развитие современной техники требует создания материалов, надежно работающих в сложной комбинации силовых и температурных полей, при воздействии агрессивных сред, излучений, глубокого вакуума и высоких давлений. Значимой областью применения керамических композиционных материалов (ККМ) и функциональных материалов является их использование в системах высокотемпературной теплозащиты и теплоизоляции.

Сегодня во всем мире активно развивается направление создания ККМ и высокотемпературной теплозащиты на основе оксидных волокон. Приоритетом использования таких волокон является их исключительная окислительная стойкость при температурах выше 1200 °С, химическая инертность по отношению к большинству материалов матриц, низкая удельная масса. В настоящее время в промышленности широко представлены волокнистые теплоизоляционные материалы, различающиеся составом исходных минеральных волокон. На сегодняшний день одними из наиболее широко применяемых компонентов высокотемпературной теплоизоляции являются дискретные и непрерывные волокна на основе тугоплавких оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  и др.) благодаря их высокой температуре плавления и стойкости к окислению.

В большинстве случаев стойкость ККМ к воздействию мощных тепловых потоков исследуют либо в стационарных тепловых агрегатах и испытательных стендах на их базе [2], либо в исследовательских установках, использующих высокоэнтальпийные потоки плазмы [3]. Для понимания влияния структуры и состава на поведение материала в условиях воздействия высокой температуры несомненный научный интерес представляют исследования в условиях одностороннего нагрева посредством концентрированного потока солнечной энергии.



С. Х. Сулейманов  
E-mail: sultan.suleimanov@gmail.com



Для изучения воздействия сильно неоднородного температурного и светового поля использовали Большую солнечную печь (БСП) — экологически чистый источник нагрева, который имеет тепловую мощность 1000 кВт и позволяет создавать термоудары и получать очень высокую скорость нагрева (рис. 1). Для керамических материалов скорость нагрева составляет сотни градусов в секунду. Исследования на БСП позволяют оценить воздействие высокой температуры на свойства и структуру теплоизоляционного ККМ, определить влияние характеристик материала на его теплоизолирующие свойства, оценить вклад воздействия температуры на морфологию и деструкцию материалов в условиях нагрева в отсутствие скоростного напора [4, 5].

Цель настоящей работы — исследование поведения ККМ на основе волокон  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , изменение его структуры и морфологии в условиях сильно неоднородного температурного и светового поля. Поликристаллические волокна на основе  $Al_2O_3$  разрабатывали в ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (ФГУП «ВИАМ») с середины 80-х годов прошлого века как исходный материал для создания более высокотемпературных теплозащитных материалов, чем материалы на основе кварцевых волокон.

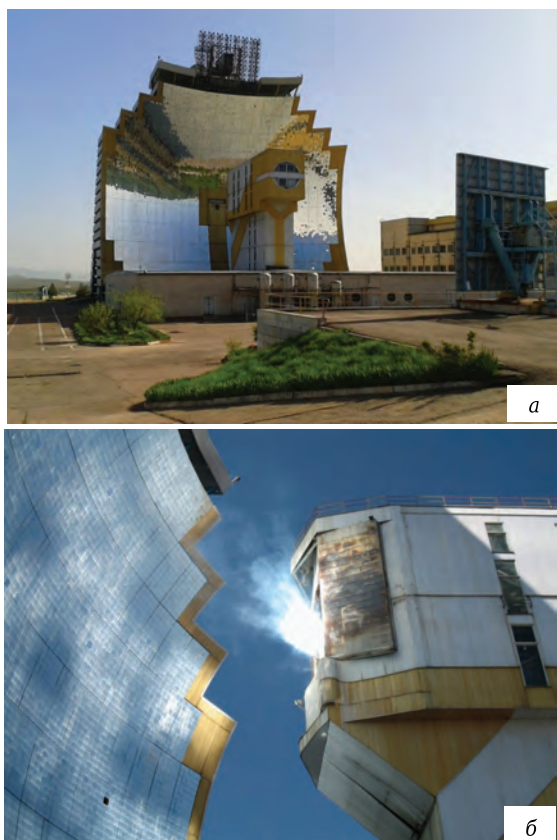


Рис. 1. Большая солнечная печь: а — общий вид; б — термообработка в фокальном пятне

Необходимость создания таких волокон была продиктована требованиями к теплозащите высокоскоростных летательных аппаратов и отсутствием производства тугоплавких волокон [2, 6].

Основное требование к волокнам для теплозащитных материалов — низкая усадка при температурах эксплуатации материалов на их основе. В качестве объекта исследований был выбран высокотемпературный волокнистый теплозащитный ККМ марки ВТИ-17, полученный с использованием волокон  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  методом вакуумного формования с последующим свободным спеканием. Помимо волокон материал ВТИ-17 содержит значительное количество неволоконистых включений. При этом длина волокон колеблется от 50 до 200 мкм, а диаметр основного количества волокон от 1 до 3 мкм. Образцы представляют собой спрессованные квадратные брикеты размерами 100×105 мм и толщиной 40 мм. Плотность образцов ВТИ-17 300 кг/м<sup>3</sup>.

Испытания теплозащитного ККМ ВТИ-17 на БСП проводили при уровне солнечной радиации 730 Вт/м<sup>2</sup>. Температура образцов при этом достигала 1300–1900 °С. Во время проведения испытаний образцы теплозащитных ККМ ВТИ-17 устанавливали в окне водоохлаждаемого экрана БСП на огнеупорные изделия с засыпкой из  $Al_2O_3$ . Для устранения воздействия концентрированного потока солнечной энергии внутри технологической башни зазоры между водоохлаждаемым окном и образцами закрывали огнеупорными изделиями.

Тепловое поле образцов контролировали с помощью тепловизора FLIR. Температуру на фронтальной поверхности образцов регистрировали из пирометрической комнаты БСП ИК-пирометром HEITRONICS. Фокусное расстояние от измерительных приборов до исследуемого образца 18 м. При этом площадь визирования тепловизора и ИК-пирометра намного больше, чем размер исследуемого образца, и приборы захватывали температурное поле от защитных теплоизоляционных экранов; это создавало большую погрешность в измерениях. Для измерения температуры образцов по глубине и с тыльной стороны был разработан шестиканальный измеритель температуры с помощью платинородиево-платиновой (Pt10Rh-Pt) и хромель-алюмелевой термопар с выводом результатов измерений на компьютер. Градиент температур на фронтальной и тыльной сторонах образцов при проведении экспериментов составил от 300 до 500 °С.

Для измерения температуры на брикетах в центральной части образца с тыльной стороны были установлены три термопары на разную глубину: первая термопара — почти на всю глубину образца на расстоянии 5 мм от фронтальной поверхности, вторая — до середины образца по толщине, третья — с тыльной стороны на

глубину примерно 2 мм. Температура на фронтальной поверхности образцов была сильно неоднородной и изменялась в диапазоне от 1500 до 1900 °С. На тыльной стороне образцов была зафиксирована температура 1200 °С. В таком режиме образцы теплозащитного материала ВТИ-17 выдерживали экспозицию до 2 ч. Корундовые изделия, на которые были установлены образцы, имели высокий коэффициент поглощения, поэтому разогревались до белого цвета и искажали картину температурного поля образцов. В зоне контакта с разогретым огнеупором образец имел самую высокую температуру — порядка 1800–1900 °С.

После испытаний при длительной экспозиции при 1500–1900 °С в зоне самой высокой температуры (зона контакта образца с огнеупором) образцы оплавившись и изменили свою геометрию (рис. 2, а). Основная масса образца спеклась, с тыльной стороны произошло отслоение материала по всей поверхности толщиной 3–4 мм (рис. 2, б), что, скорее всего, вызвано какими-либо механическими дефектами, образовавшимися при механической обработке материала и проявившимися при резкой смене температур.

По данным рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-УМ1, основной фазой исходного теплозащитного материала ВТИ-17 является муллит (рис. 3, а). Кроме муллита наблюдается небольшое количество фаз  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рентгенограммах присутствует также слабое аморфное гало, обусловленное содержанием в материале аморфных волокон на основе  $\text{SiO}_2$ . После длительной экспозиции при 1500–1700 °С фазовый состав материалов изменился незначительно. Видно, что на тыльной стороне образцов, на которой температура достигала 1200 °С, наблюдается только незначительное увеличение кристаллизации фаз  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3, б). При 1500–1700 °С на фронтальной стороне образца наблюдается обратная картина: количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается, происходит выделение небольшого количества  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$  (рис. 3, в). С повышением температуры до 1850–1900 °С в зоне оплавления материала за счет сильно неоднородного температурного поля наблюдается инконгруэнтное плавление муллита с разложением на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (рис. 3, г).

Микроструктуру образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO MA10 (Carl Zeiss). Структура материала с тыльной стороны образца остается неизменной и характеризуется присутствием значительного количества неволоконистых включений (рис. 4, б). При этом длина волокон колеблется от 50 до 200 мкм, а диаметр основного количества волокон от 1 до 3 мкм. Структура поверхности материала, не попавшая в зону оплавления, свидетельствует о частичном



Рис. 2. Образцы теплозащитного материала ВТИ-17 после термообработки в течение 2 ч в фокусе БСП

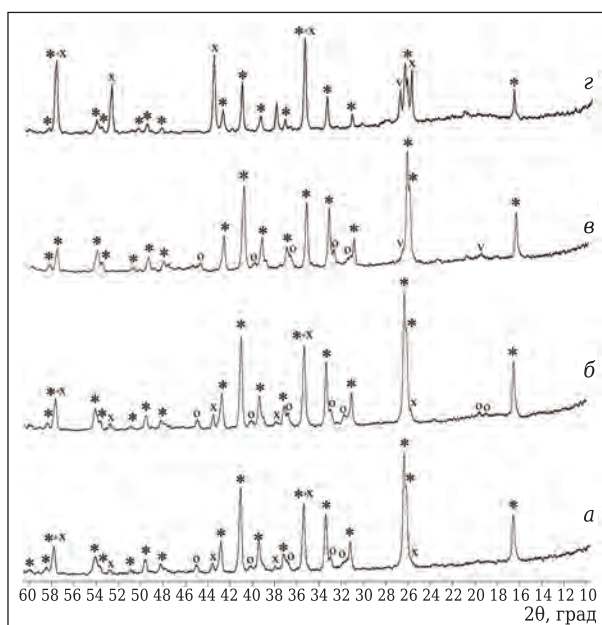
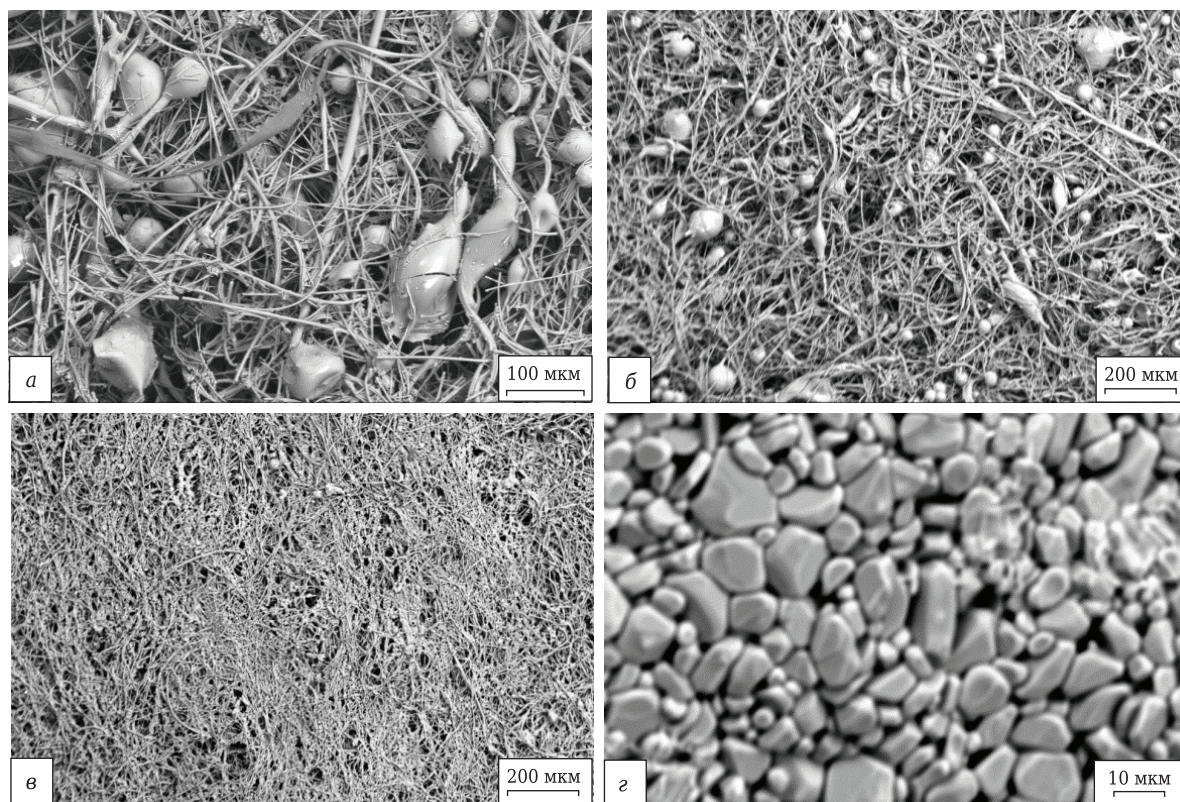


Рис. 3. Дифрактограмма теплозащитного ККМ ВТИ-17: а — исходный образец; б — образец, термообработанный при 1200 °С (тыльная сторона); в — образец, термообработанный при 1500–1700 °С (фронтальная сторона); г — образец, термообработанный при 1850–1900 °С (фронтальная сторона); \* — муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; о —  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; х —  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; в —  $\alpha$ - $\text{SiO}_2$





**Рис. 4.** СЭМ-микроструктура теплозащитного ККМ ВТИ-17: а — исходный образец,  $\times 150$ ; б — тыльная сторона, термообработанная при  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 70$ ; в — спеченная часть фронтальной поверхности,  $1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 70$ ; г — плавная часть фронтальной поверхности,  $1850\text{--}1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\times 1000$

спекании материала при сохранении в целом волокнистой структуры. Наблюдаются частичная деформация волокон и частичное спекание волокон друг с другом; можно отметить также общее уплотнение материала, что характерно для интервала  $1500\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4, в).

Структура материала в зоне оплавления обусловлена, по-видимому, плавлением волокон с образованием расплава и последующей его кристаллизацией после прекращения высокотемпературного воздействия. Короткое время кристаллизации при резком снижении температуры привело к образованию крупных зерен муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  со слабой степенью огранки, кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и небольшого количества кристаллов  $\alpha\text{-SiO}_2$  (рис. 4, г).

Предположительно, температура на поверхности образца была близка к температуре плавления муллита  $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Это при прекращении воздействия температуры и быстрой кристаллизации не позволило образоваться классическим ограненным игольчатым кристаллам муллита. Возможно, еще одна причина кристаллизации в виде слабо ограненных зерен неправильной формы — нестехиометричность муллита, присутствие микропримесей и дополнительных фаз в результате разложения муллита. Следует отметить, что сохранилось незначительное количество волокон, некоторые из них вплавлены в кристал-

лическую поверхность материала. Сохранились неволокнистые включения, не изменившие свою форму. Судя по виду поверхности неволокнистых включений, произошло частичное оплавление поверхностного слоя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из проведенных исследований теплозащитного ККМ ВТИ-17 на воздействие концентрированного потока солнечной энергии в условиях сильно неоднородного теплового и светового поля можно сделать следующий вывод: данный материал сохраняет свои свойства при длительной экспозиции вплоть до  $1600\text{--}1700\text{ }^{\circ}\text{C}$  за счет образования стабильной структуры муллита и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При термоударе выше  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  образцы испытывают деформацию и плавятся с частичным разложением муллита, теряя свои физико-механические и теплоизоляционные свойства.

\*\*\*

*Работа выполнена в рамках российско-узбекского гранта № MRU-FA-18/2017 «Исследование поведения керамического композиционного материала на основе тугоплавких оксидов, изменение его структуры и морфологии в условиях сильно неравновесного температурного и светового поля» при поддержке Министерства инновационного развития Республики Узбекистан и Российского фонда фундаментальных исследований.*



### Библиографический список

1. **Гращенков, Д. В.** Стратегия развития композиционных и функциональных материалов / Д. В. Гращенков, Л. В. Чурсова // *Авиационные материалы и технологии*. — 2012. — № 5. — С. 231–242. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
2. **Луговой, А. А.** Температуропроводность градиентного теплоизоляционного материала / А. А. Луговой, В. Г. Бабашов, Ю. В. Карпов // *Труды ВИАМ*. — 2014. — № 2. — С. 02. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
3. **Гращенков, Д. В.** Исследование термохимического потока воздушной плазмы на высокотемпературный керамический композиционный материал / Д. В. Гращенков, С. А. Евдокимов, Б. Е. Жестков [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. — 2017. — № 2 (47). — С. 31–40. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. **Бабашов, В. Г.** Фазовые превращения в высокотемпературных волокнистых материалах в результате воздействия неравновесного температурного и све-

- тового потока / В. Г. Бабашов, С. Х. Сулейманов, С. Ю. Скрипачев [и др.] // *Стекло и керамика*. — 2019. — № 10. — С. 14–22. <http://www.glass-ceramics.ru/archive.php>.
5. **Riskiev, T. T.** Double mirror polyheliostat solar furnace of 1000 kW thermal power / T. T. Riskiev, S. Kh. Suleimanov // *Solar Energy Materials*. — 1991. — Vol. 24. — P. 625–632. DOI: 10.1016/0165-1633(91)90096-4.
  6. **Каблов, Е. Н.** Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов / Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко // *Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн.* — 2013. — № 2. — Ст. 05. <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/8.pdf>. ■

Получено 03.06.20

© С. Х. Сулейманов, В. Г. Бабашов, М. У. Джанклич,  
В. Г. Дыскин, М. И. Дасковский, С. Ю. Скрипачев,  
Н. А. Кулагина, Г. М. Арушанов, 2020 г.

### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

# ФОРУМ ПО ОГНЕУПОРНЫМ МИНЕРАЛАМ 2021

## REFRACTORY MINERALS

## FORUM 2021

16–17 марта 2021 г.

ONLINE



### Темы:

- Разведка и разработка новых минеральных источников
- Стратегии поиска полезных ископаемых потребителями
- Разработка и использование синтетических минералов
- Тенденции и разработки на рынке огнеупоров
- Повышенная эволюция и использование переработанных материалов
- Корпоративная реструктуризация и консолидация
- Вертикальная интеграция и диверсификация
- Более тесное сотрудничество между поставщиками и потребителями
- Достижение низких выбросов CO<sub>2</sub>
- Логистика

### Доклады (подтвержденные):

- Фьючерсы на огнеупоры: круговая экономика, изменение климата и его влияние на рынки огнеупорных минералов
- Перспективы поставок андалузита
- Тенденции развития огнеупорных бокситов
- Последняя информация о поставках бокситов First Bauxite из Гайаны

<http://informed.com/get-informed/forums/refractory-minerals-forum-2021-online/>

УДК 666.3-127:621.3.014

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПЕНОТЕХНОЛОГИИ ЭНЕРГИЕЙ ЭЛЕКТРОГИДРОТЕПЛОСИЛОВОГО ПОЛЯ. Часть 4. Этапы и параметры активации пеномасс полем внутреннего воздействия совокупных параметров на формирование структуры сырца\*

Исследовали влияние температуры, напряжения и удельного электрического сопротивления пеномассы на интенсивность влагоотжата. Определены три зоны изменения удельного электрического сопротивления. Распределение поля давлений связано с фильтрацией влаги в капиллярно-пористом материале. При недостаточной структурной прочности межпоровых перегородок и резкой динамике температур возникает проседание пеномассы. Рассмотрены характер изменения мембран при максимально возможном увеличении объема поры и расчет объема огнеупорного компонента, формирующего оболочки пор-ячеек. Фильтрация жидкости в массе под действием градиента давления характеризуется ее вязкостью и геометрическими параметрами капиллярно-пористого тела. При самоуплотнении пеносистемы массоперенос осложняется изменением фильтрационных характеристик матрицы. Для исключения напряженного состояния в теле сырца после электропрогрева необходимо его плавно охлаждать до безопасной для структуры температуры.

**Ключевые слова:** капиллярно-пористая среда, удельное электрическое сопротивление, кривые отжатия влаги, фильтрация влаги, водонасыщенные пленки, напряжения сдвига, газовый пузырек, оболочки пор-ячеек, поверхностное натяжение, диффузионный слой, коалесценция ячеек, плавное охлаждение сырца.

При электропрогреве рост давления в элементарном объеме пеномассы определяется температурным расширением заключенного в порах-ячейках воздуха и паров воды. Интенсивность массопереноса при самоуплотнении характеризуется фильтрационными характеристиками капиллярно-пористой среды.

Для проверки теоретических положений исследовали формовочные массы плотностью 550–570 кг/м<sup>3</sup>. Опыты проводили при скорости электропрогрева 2,5–4 °С/мин и напряжении 30–90 В. В разных точках образцов фиксировали температуру, давление и объем отжимаемой из пеномассы влаги. Одновременно исследовали

влияние температуры, напряжения и удельного электрического сопротивления массы на интенсивность влагоотжата.

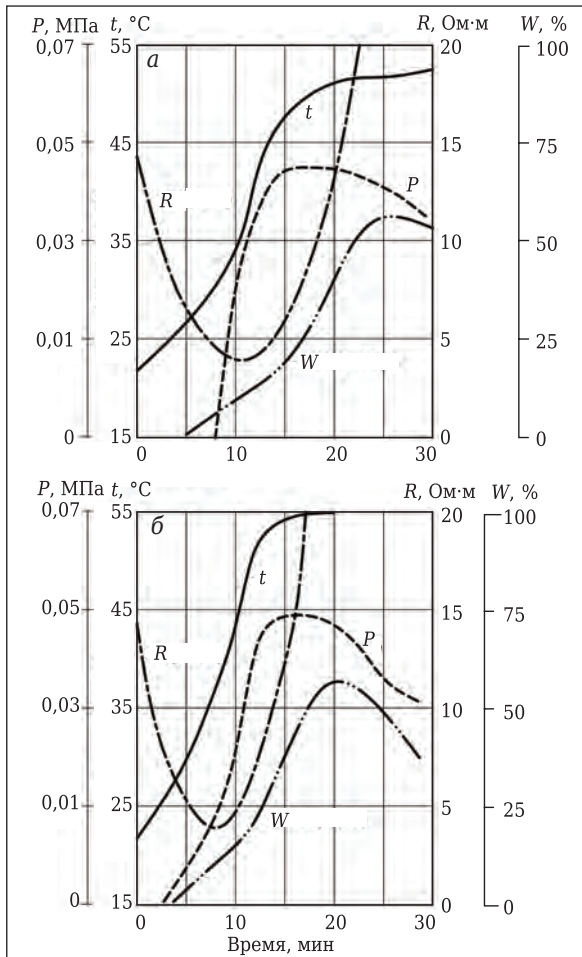
Характер кривых отжатия влаги показывает, что в ходе теплосиловой обработки пеномасс на интенсивность влагоотжата значительно влияет скорость прогрева материала. Можно выделить три зоны изменения удельного электрического сопротивления: снижения, экстремума и роста (рис. 1). Первая зона обусловлена ростом температуры внутри пеномассы; далее начинается отжатие влаги (токопроводящего агента). До начала периода интенсивного удаления влаги эти процессы находятся в относительном равновесии. При интенсивном обезвоживании материала наблюдается резкий рост удельного электрического сопротивления. Характер кривых давлений, температур и удаляемой влаги отражает полную взаимосвязь соответствующих им процессов (см. рис. 1).

Распределение поля давлений связано с фильтрацией влаги в капиллярно-пористом материале и обуславливает ее движение по каналам Плато. Этим объясняется значительный перепад давлений при высокой интенсивности прогрева, приводящий к деструкции центральной зоны образца (рис. 2, а). После активного

\* Окончание. Части 1, 2 и 3 статьи опубликованы в журнале «Новые огнеупоры» № 5, 7 и 9 за 2020 г.



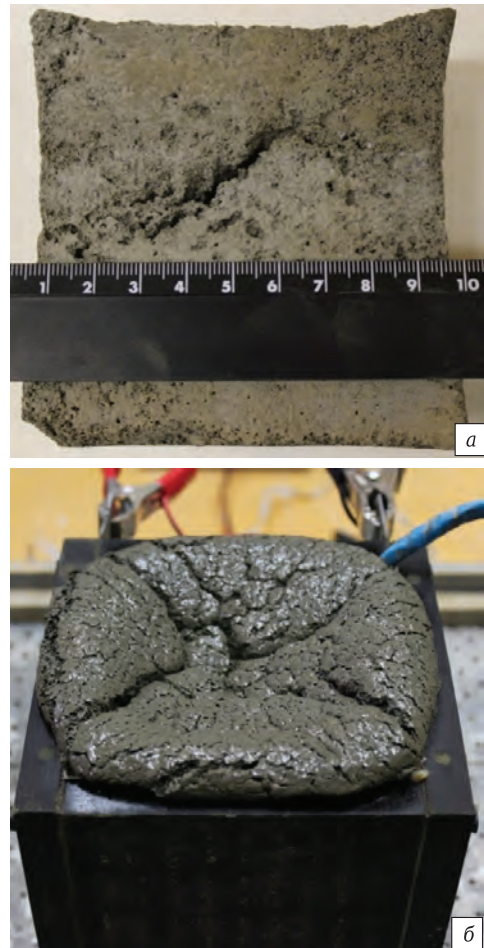
В. Н. Соков  
E-mail: sersok\_07@mail.ru



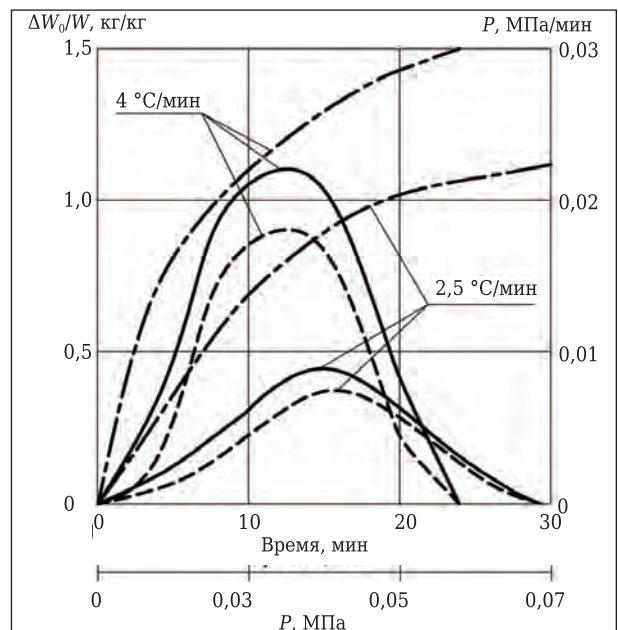
**Рис. 1.** Изменения давления  $P$ , температуры  $t$ , удельного электрического сопротивления  $R$  и влагоотжатия  $W$  в образце при скорости прогрева 2,5 (а) и 4 °C/мин (б)

отжатия капиллярной влаги происходят стабилизация давления по сечению и прекращение активного переноса влаги. Последующий сброс температуры зависит от скорости остывания обрабатываемой массы. Интенсивность массопереноса при самоуплотнении характеризуется фильтрационными характеристиками капиллярно-пористой среды. При недостаточной структурной прочности межпоровых перегородок и резкой динамике температур внутреннее давление ячеек пеномассы снижается, вызывая проседание пеномассы (рис. 2, б). Полученные экспериментальные данные позволяют описать механизм формирования напряженного состояния в формируемом объеме и пути улучшения пористой структуры пенолегковесных материалов (рис. 3).

Температурное расширение жидкой и твердой фаз вносит незначительный вклад в генерирование напряженного состояния. В изучаемых интервалах температур ТКЛР жидкой фазы составляет  $5,8 \cdot 10^{-4}$ – $6,0 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ , а твердой фазы  $6 \cdot 10^{-6}$ – $10 \cdot 10^{-6}$  град $^{-1}$ . Их вклад в формирование внутреннего давления 1,2–1,6 %.



**Рис. 2.** Деструкция центральной зоны образца в результате чрезмерно интенсивного самоуплотнения (а) и объемные деформации из-за быстрого снижения температуры (б)



**Рис. 3.** Изменения относительного влагоотжатия  $\Delta W_0/W$  и давления  $P$  при скорости прогрева 2,5 и 4 °C/мин: — — среднее давление; - - - - скорость изменения давления; - · - - относительное влагоотжатие



Установлено, что технологически проще и целесообразнее получить пеномассу с толстыми водонасыщенными пленками и благодаря низкому предельному напряжению сдвига первый этап температурного расширения происходит с перераспределением микрообъемов огнеупорного теста в области меньшего давления. Это возможно благодаря низкому предельному напряжению сдвига, равному 20–40 кПа.

По мере дальнейшего расширения пор-ячеек в объеме начинаются их деформация и формирование контактной зоны. Объем ячейки  $V_2$  на этой стадии характеризуется законами Бойля – Мариотта и Гей-Люссака:

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2 \cdot P_1}{T_1 \cdot P_2}, \quad (1)$$

где  $V_1$  — объем воздушной ячейки (поры);  $T_1$  — начальная температура воздуха в поре;  $T_2$  — то же после нагрева;  $P_1$  — давление воздуха в поре при  $T_1$ ;  $P_2$  — то же при  $T_2$ ;  $T_2$  и  $V_2 = f(\tau, \text{мин})$ ,  $P_2 \neq P_1$ .

Так как пластическое сопротивление перегородок вызывает избыточное давление в поре, то

$$\Delta P = 2\sigma_r \cdot \ln \frac{R}{r}, \quad (2)$$

где  $\Delta P$  — максимальное давление, которое пора может принять без деформаций;  $R$  и  $r$  — внешний и внутренний радиусы газового пузырька.

Если принять, что  $V = \text{const}$ , то избыточное давление будет определяться как

$$\Delta P = \frac{T_2 \cdot P_1}{T_1} - P_1, \quad (3)$$

тогда при  $V \neq \text{const}$  и  $T_2 > T_1$ ,  $P_2 = P_1 + \Delta P$ .

С учетом этого выражения формула (1) примет вид

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2 \cdot P_1}{T_1 \cdot (P_2 + \Delta P)}. \quad (4)$$

Рассмотрим характер изменения мембран при максимально возможном увеличении объема поры. Исходя из предположения, что поры равны и их укладка близка к гексагональной, растворная часть (минеральный компонент) идет на создание оболочки ( $\Delta r = R - r$ ) и заполнение межпорового пространства.

Зная объем вовлеченного в формуемую массу воздуха, можно подсчитать количество пор:

$$n = \frac{V_{\text{газа}}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (5)$$

и рассчитать объем минерального компонента, формирующего оболочки пор-ячеек:

$$V_{\text{об}} = V_{\alpha} - V \cdot \Pi, \quad (6)$$

где  $V_{\alpha}$  — объем глинистого теста;  $V$  — объем формуемой массы;  $\Pi$  — пустотность при гексагональной укладке (~26 %).

Тогда внешний радиус оболочки определится как

$$R = \left( \frac{3}{4} \left( \frac{V_{\text{об}} + V_{\text{газа}}}{n} \right) \cdot \Pi \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (7)$$

соотношение  $R/r$  примет вид

$$\frac{R}{r} = \left( \frac{V \cdot (1 - \Pi) \cdot \pi^2}{V_{\text{газа}}} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (8)$$

а выражение (4) можно записать так:

$$V_2 = \frac{V_1 \cdot T_2 \cdot P_1}{T_1 \left( P_1 + 2\sigma_r \cdot \ln \left( \frac{V \cdot \pi^2 (1 - \Pi)}{V_1} \right)^{\frac{1}{3}} \right)}. \quad (9)$$

Таким образом, зная температуру и давление в любой момент времени  $\tau$ , можно вычислить объем поры. Отсюда следует, что радиус ячейки увеличивается до некоторой величины  $R_1$ , определяющейся межпузырьковой пустотностью, что сопровождается уменьшением соотношения  $R/r$  до значений  $R_1/r_1$  [1]. Дальнейшее увеличение энергии расширяющегося пара и воздуха воздействует на минеральный компонент и характеризует второй этап уплотнения пеносистемы.

Движение жидкости по капиллярно-пористому телу под действием градиента давления напрямую зависит от ее вязкости и геометрических параметров капилляров.

Минеральный компонент в пеномассе представляет собой капиллярную матрицу, состоящую из неплотно упакованных частиц и воды. Для начала фильтрации необходимо совершить работу против сил, удерживающих влагу в материале. Капиллярное давление при полной смачиваемости жидкости:

$$P_k = \frac{\sigma}{R_{\alpha}} \cdot \theta, \quad (10)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $R_{\alpha}$  — средний радиус частицы материала;  $\theta$  — тригонометрический фактор. Средний радиус  $R_{\alpha}$  не является постоянной величиной, поскольку наружный диффузионный слой гидратирующих частиц может частично разрушаться, а абсорбционно-связанная вода из него может вовлекаться в массоперенос.

С понижением влажности сокращается и диаметр капилляров (деформации в поле сил давления), поэтому  $\theta = \text{const}$ . При самоуплотнении пеносистемы массоперенос осложнен изменениями фильтрационных характеристик матрицы (см. таблицу).

Теория фильтрации жидкостей через капиллярно-пористые тела применительно к процессу самоуплотнения [2, 3] позволила получить соотношения между создаваемым давлением и фильтрационными характеристиками материала.

**Основные параметры массопереноса при наибольшей интенсивности самоуплотнения**

| № п/п | Экспериментальные данные  |                 |                                                      |                             | Расчетные данные        |                                                |                                                             |
|-------|---------------------------|-----------------|------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
|       | фактическое давление, кПа | температура, °С | объем отжатой влаги, 10 <sup>-3</sup> м <sup>3</sup> | релаксируемое давление, кПа | созданное давление, кПа | средний диаметр капилляров, 10 <sup>-6</sup> м | коэффициент фильтрационного массопереноса, 10 <sup>-3</sup> |
| 1     | 140                       | 51              | 0,003                                                | 0                           | 3                       | 1,51                                           | 4,20                                                        |
| 2     | 136                       | 53              | 0,01                                                 | 0                           | 4                       | 1,50                                           | 4,22                                                        |
| 3     | 123                       | 57              | 0,08                                                 | 0,1                         | 6                       | 1,42                                           | 4,33                                                        |
| 4     | 117                       | 57              | 0,14                                                 | 0,5                         | 6                       | 1,28                                           | 4,38                                                        |
| 5     | 111                       | 52              | 0,16                                                 | 0,8                         | 4                       | 1,25                                           | 4,21                                                        |
| 6     | 100                       | 50              | 0,17                                                 | 1,6                         | 2                       | 1,24                                           | 4,09                                                        |

В случае излишней передачи тепла может наступить перегрев материала, начнется массовый переход воды в пар и внутрь пузырька, что увеличит нагрузку на перегородки, соотношение  $R/r$  превысит критическое значение и начнется стихийная коалесценция ячеек между собой со снижением несущей способности, т. е. оседание пеносистемы. После прекращения активного прогрева наступает третий этап — охлаждение образца, сопровождающийся началом активного формирования структуры сырца и релаксацией избыточного давления.

Результаты проведенных экспериментов показали, что для исключения напряженного состояния в теле сырца целесообразно его плавное охлаждение от максимальной температуры до температуры, безопасной для структуры материала (30–40 °С).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В основу нового направления в технологии получения пенолегковесных изделий положена концепция перехода изделий в более высокую категорию качества с одновременной интенсификацией технологических процессов, сниже-

нием энергетических затрат. Цикл формирования изделий — от заливки массы до выхода сырца из щелевого сушила — длится 3–4 ч, тогда как по существующим пенотехнологиям этот цикл составляет несколько суток.

## Библиографический список

1. **Соков, В. Н.** Интенсификация пенотехнологии энергией электрогидротеплосилового поля. Часть 2. Закономерности оптимизации структуры пенолегковесного материала под воздействием ЭГТСП / В. Н. Соков, А. А. Кулибаев // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 63–66.
2. **Соков, В. Н.** Энергоэффективная скоростная технология получения высокотемпературных теплоизоляционных материалов : монография / В. Н. Соков. — М-во образования и науки Рос. Федерации, Мос. гос. строит. ун-т. — М. : МГСУ, 2014. — 328 с.
3. **Соков, В. Н.** Создание огнеупорных бетонов и теплоизоляционных материалов с повышенной термостойкостью : монография / В. Н. Соков. — М-во образования и науки Рос. Федерации, Мос. гос. строит. ун-т. — М. : МГСУ, 2015. — 288 с. ■

Получено 26.04.20  
© В. Н. Соков, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

# Nano Tech 2021

## Международная выставка-конференция нанотехнологий



27–29 января 2021 г.  
Токио, Япония

### Наноматериалы:

фуллерен, углеродные нанотрубки, фотонные, композиционные, высокочистые, биосовместимые, нанокompозитные материалы, высокопроизводительные магнитные материалы, высокочистые нанопокpытия, наночернила, наночастицы, графен, целлюлозные нановолокна

### Оценка и измерение:

SPM / AFM, сверхточные измерительные приборы, электронные микроскопы (SEM / TEM), высокоэффективные / высокочувствительные датчики, молекулярная визуализация, измерительные инструменты для оценки и проектирования, симуляция, программное обеспечение для молекулярного проектирования

### Технология изготовления:

наночастичная смесь / дисперсия, литография следующего поколения, наноимпринт, лазерная обработка, обработка электронным/ионным лучом, технология слияния / связывания, травление, обработка загрязненных зарядов, технология изготовления тонкой пленки, технология ультраточной обработки поверхности, технология нанотранзисторов, точные технологии печати шаблонов, 3D-принтеры

<https://www.nanotechexpo.jp/>

Д. т. н. **В. В. Кузин** (✉), д. т. н. **С. Н. Григорьев**, к. т. н. **М. А. Волосова**

ФГБОУ ВО «Московский государственный технологический университет  
«Станкин», Москва, Россия

УДК 666.3:546.28'171]:531.717.8

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ПРОФИЛЯ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОГО КРУГА С КАЧЕСТВОМ ШЛИФОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-КЕРАМИКИ

Выявлены основные элементы рабочей поверхности алмазного круга после шлифования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики и исследованы их параметры. С использованием разработанной методики построены топографические карты, проекции зерен, поперечные и интегральные профили для выделенных участков рабочей поверхности алмазного круга. Предложен способ прогнозирования качества шлифованной поверхности керамики, основанный на статистической оценке характеристик интегрального профиля рабочей поверхности алмазного круга.

**Ключевые слова:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамика, шлифование, алмазный круг, рабочая поверхность круга (РПК), топографическая карта, проекции зерен, поперечный и интегральный профиль, статистическая оценка, шлифованная поверхность.

### ВВЕДЕНИЕ

**В** основе контактного взаимодействия рабочей поверхности круга (РПК) с керамикой при шлифовании находятся множественные ударные воздействия алмазных зерен (далее — зерен) по обрабатываемой поверхности [1–3]. После первоначального удара зерно выполняет одно из следующих действий: скользит по обрабатываемой поверхности без изменения ее состояния; разрушает микроскопический участок на поверхности керамики; образует риску на поверхности керамики за счет снятия микростружки; создает на обрабатываемой поверхности разрушения типа «выкол» при раскалывании зерна [4–6]. Преобладающий вариант вторичных действий зависит от трех факторов: свойств алмазных зерен, режима шлифования и профиля РПК [7].

При неудовлетворительном результате шлифования два первых фактора легко скорректировать, а существующие методы управления третьим фактором, который по природе является стохастическим, имеют ограниченную эффективность [8–10]. Усложняют процесс управления профилем РПК экстремально высокая твердость контактирующих материалов (алмаза и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики), непрогнозируемое изменение профиля РПК при шлифовании, неоднородная структу-

ра керамики и ее неуправляемая поверхностная трансформация под действием технологических нагрузок [11–14]. Недостаточная изученность этих эффектов, а также влияние профиля РПК на структуру и свойства поверхностного слоя керамики при шлифовании не позволяют стабилизировать выходные параметры процесса шлифования высокоплотных керамических материалов [15]. Это является основной причиной появления многочисленных неопределенностей при разработке технологического процесса изготовления высокоточных керамических изделий [16].

Цель настоящей работы — выявить взаимосвязь профиля рабочей поверхности алмазного круга с качеством шлифованной поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики и оценить возможность ее использования для прогнозирования эффективности окончательного шлифования.

### Методика исследования

Исследования выполнены с использованием оригинальной методики. Исследовали рабочую поверхность круга 1A1 B2–01 100% AC6 100/80 после шлифования образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –TiC-керамики размерами 20×20×10 мм на станке ОШ-440 в течение т 5 мин со смазочно-охлаждающей жидкостью. Режимы шлифования: скорость вращения круга  $v$  30 м/с, продольная подача  $S_{\text{пр}}$  5 м/мин, поперечная подача  $S_{\text{поп}}$  1 мм/ход, глубина шлифования  $t$  0,01 (режим № 1) и  $t$  0,03 мм (режим № 2). Качество шлифованной поверхности образцов оценивали ее морфологией и состоянием поверхностного слоя.

Образцы для исследования профиля РПК размерами 2,5×2,5 мм и глубиной 2 мм вырезали с



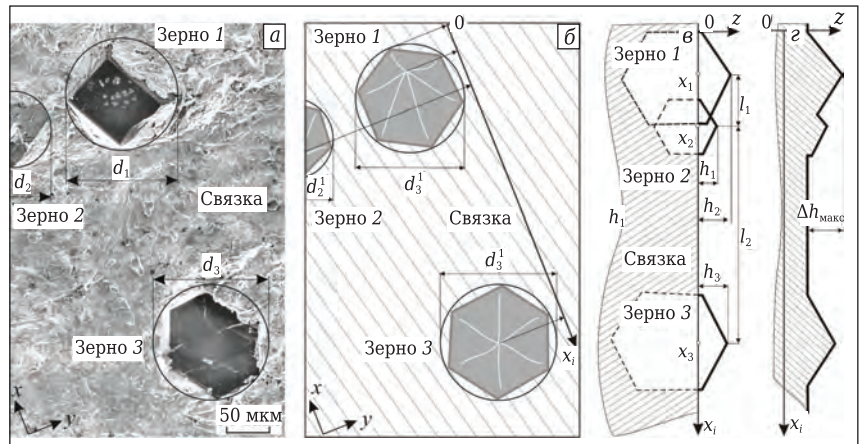
В. В. Кузин  
E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru



торцевой поверхности круга после каждого эксперимента. После этого выполняли балансировку алмазного круга и его правку с использованием абразивного бруска БП 32х20х200 22А 200 СТ1 5 К Б. Подготовка образцов РПК для металлографических исследований включала их первоначальную обработку в ультразвуковой мойке Elmasonic S70 и последующее нанесение токопроводящей пленки углерода в установке катодного распыления Quorum Q150R ES. Морфологию поверхности образцов РПК и шлифованной керамики изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA 3 LMN (Tescan, Чехия).

Форму зерен, микрорельеф их ребер, морфологию поверхности связки и характер разрушения зерен оценивали на случайно выбранных участках образцов РПК. Число  $N$  зерен, высоту  $h$  выступания зерен над связкой и расстояние  $l$  между вершинами соседних зерен определяли в результате графической обработки микрофотографий (рис. 1, а) выделенного участка РПК. При построении топографической карты этого участка (рис. 1, б) сложную геометрическую форму реальных зерен заменяли равносторонним многогранником, размер которого соответствовал диаметру  $d$  окружности, описанной вокруг выступающей части зерна и измеренной на микрофотографии (например,  $d_1 = d_1^1$ ). С использованием  $d$  рассчитывали высоту  $h$  выступания зерен над связкой по формуле  $h = d/k$ , где  $d$  — диаметр описанной окружности;  $k$  — коэффициент ( $k = 2,51$ ), определенный экспериментально при повороте образца РПК на разные углы к электронному пучку в камере СЭМ. При расчете  $h$  не учитывали разрушение вершин зерен.

С использованием топографической карты последовательно строили проекцию зерен на плоскость  $x_i - z$  (рис. 1, в) и поперечный профиль (рис. 1, г). Выбор поперечной плоскости (а не продольной) объясняется большей информативностью поперечного профиля РПК. На построенной проекции определяли расстояние  $l$  между вершинами соседних зерен как разницу в значениях их координат по оси  $x_i$  (например,  $l_1 = x_2 - x_1$ ). Для упрощения обработки экспериментальных результатов создавали несколько проекций зерен на выделенном участке, которые объединяли в интегральный профиль. Определяли следующие статистические характеристики интегрального профиля: среднюю  $h_{\text{ср}}$ , минимальную  $h_{\text{мин}}$  и максимальную  $h_{\text{макс}}$  высоту выступания зерен над связкой; среднее  $l_{\text{ср}}$ , минимальное



**Рис. 1.** Графическая иллюстрация методики анализа РПК: а — микрофотография выделенного участка РПК; б — топографическая карта; в — проекции зерен; г — поперечный профиль

$l_{\text{мин}}$  и максимальное  $l_{\text{макс}}$  расстояние между вершинами соседних зерен. Развитость профиля РПК характеризовали показателем  $\Delta h_{\text{макс}}$ .

Приняли единое обозначение координатных осей на микрофотографиях, топографических картах, проекциях зерен и поперечных профилях РПК: ось  $x$  — поперечное направление, нормальное плоскости вращения круга; ось  $y$  — продольное направление, параллельное плоскости вращения круга; ось  $z$  — вертикальное направление, нормальное РПК. Расположение осей  $x$  и  $y$  ориентировали по отличительным морфологическим признакам на РПК.

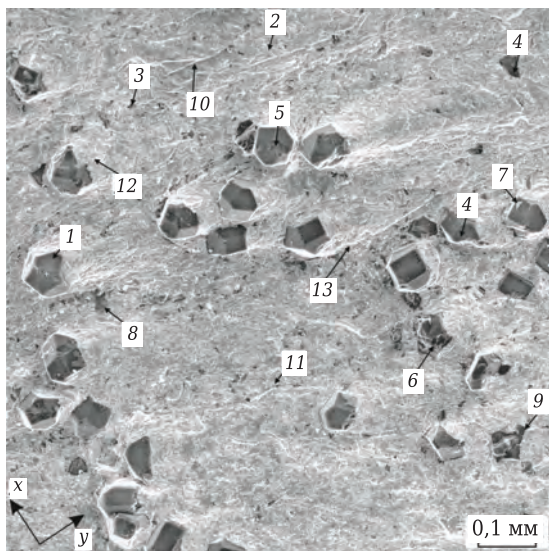
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее выполненные экспериментальные исследования и компьютерное моделирование [12, 14, 17] показали, что высокая твердость и низкая теплопроводность  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-керамики приводят к генерации высоких теплосиловых нагрузок, действующих как на поверхность керамики 1, так и на РПК 2 (рис. 2). Под действием этих нагрузок формируется профиль РПК за счет разрушения вершин 3 хаотично расположенных зерен 4 и усложняется структура поверхности связки 5 в результате осаждения шлама 6, состоящего из осколков алмазов и частиц стружки керамики. Эти изменения снижают режущую способность РПК, а вносимые коррективы при выборе связующего вещества и наполнителя 7 не вносят принципиальных улучшений в результативность шлифования.

Типичный фрагмент РПК зернистостью 100/80 (по FEPA — D107, по ISO 565 — 106/90 мкм, по ANSI B74.16 — 140/170 меш) после 5 мин непрерывного шлифования (этап нормальной работы алмазного круга)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-керамики показан на рис. 3. Видно, что РПК имеет развитый профиль (поперечный — по оси  $x$ , продольный — по оси  $y$ ), сформированный хаотично расположенными и выступающими зернами 1. Зерна разных разме-



**Рис. 2.** Схематичное изображение контакта алмазного круга с керамикой



**Рис. 3.** Внешний вид выделенного участка РПК

ров и формы, имеющие бессистемную пространственную ориентацию, заделаны в связку 2, на поверхности которой имеются мелкие частицы наполнителя 3. Над поверхностью связки выступают вершины 4 зерен, глубоко заделанных в связку. Природа формирования этого профиля РПК определяется стохастическим распределением исходной навески зерен из основной (80 мкм) и крупной (100 мкм) фракции алмазного порошка в соотношении 75 и 13 % (ГОСТ 9206–80).

Зерна имеют развитую поверхность граней и шероховатые ребра, что обеспечивает их надежное удержание в связке. Пространственное расположение зерен определяет возможные варианты их контакта с поверхностью керамики по вершине, по вершине и ребрам, по грани и ребрам. По этой причине на многих зернах имеются разрушенные вершины 5, сколы 6 на гранях и ребрах, которые образуют новые острые режущие кромки. Бездефектные участки ребер кристаллов алмаза имеют

радиус округления 0,1–0,3 мкм. На поверхности отдельных зерен имеются налипшие частицы 7.

На РПК обнаружены следы выпадения целых и частично разрушенных зерен из связки с образованием лунок разного вида. Этот эффект имеет двойственные технологические последствия: негативные — сглаживание профиля РПК и уменьшение ее режущей способности, позитивные — восстановление режущей способности РПК в результате «самозатачивания» алмазного круга. Наиболее распространены «пустые» лунки 8 от выпавших зерен, форма которых представляет собой зеркальное отражение нижней части зерна или имеет выраженные следы пластических деформаций от перемещений (вдавливаний и разворотов) зерна в посадочном месте перед выпадением. Очевидно, в первом случае выпадение зерна произошло при его первых контактах с керамикой из-за недостаточной прочности связи алмаз – связка, во втором — в результате значительных разрушений выступающей части зерна после многочисленных контактов. На дне и боковых поверхностях «пустых» лунок обнаружены параллельные продольные трещины длиной до 25 мкм, единичные поперечные трещины длиной до 100 мкм и частицы шлама разных размеров и формы. На поверхности РПК выявлены лунки, больший объем которых занимают крупные осколки разрушенных алмазов 9. Над задней частью всех лунок зафиксировано нависание крупных навалов шлама.

На поверхности связки выделены два вида участков с разными морфологическими рисунками, причем соотношение площадей этих участков изменяется при увеличении длительности шлифования керамики. Поверхность участков первого вида имеет достаточно ровный и сглаженный морфологический рисунок, который дополняют гребни 10 и риски 11, ориентированные в направлении шлифования. Этот морфологический рисунок имеет сходство с морфологией поверхностей после гидроабразивной обработки. Участки второго вида имеют технологическое происхождение и образованы шламом с тыльной стороны зерен в виде удлиненных навалов 12, которые образованы сглаженными плотноупакованными частицами, вытянутыми в продольном направлении. Ширина этих навалов сравнима с размерами зерен, а их высота уменьшается в направлении от зерна. Вокруг скоплений зерен образуется семейство навалов с четко выраженными границами 13.

На рис. 4, а показана топографическая карта выделенного участка РПК (см. рис. 3), включающая тридцать три зерна, из которых в дальнейшем использовали тридцать одно (нумерация зерен 1–31 не изменена). Все пронумерованные зерна разбиты на две группы по удобству их проецирования на поперечные плоскости  $x_1 - z$  и  $x_2 - z$ . Вторая плоскость смещена на расстояние  $\varepsilon$  относительно первой плоскости, что отражено в последующих построениях. На плоскость  $x_1 - z$



проецировали зерна 1–15, на плоскость  $x_2 - z$  зерна на 16–31.

Анализ проекций зерен двух групп на плоскости  $x_1 - z$  и  $x_2 - z$  показал, что при формировании профиля РПК реализуются три варианта перекрытия зерен (рис. 4, б). Первый вариант — зерна не перекрывают друг друга (например, зерна 1 и 8 первой группы и зерно 31 второй), второй вариант — крупные зерна полностью перекрывают мелкие (например, зерна 3 и 5 полностью перекрывают соответственно зерна 2 и 4 первой группы, зерна 17 и 22 — соответственно зерна 16 и 21 второй группы). Третий (наиболее распространенный) вариант — соседние зерна частично перекрываются, причем степень перекрытия изменяется от 1 (зерна 19 и 20) до 98 % (зерна 5 и 6).

С использованием проекций зерен построены два поперечных профиля РПК пилообразной формы (рис. 4, в). Установлено, что статистические характеристики  $h$  и  $l$  двух профилей существенно различаются. Для первой группы зерен  $h_{1\text{ср}}$  29,2 мкм,  $h_{1\text{мин}}$  15,9 мкм,  $h_{1\text{макс}}$  37,4 мкм и  $l_{1\text{ср}}$  62,1 мкм,  $l_{1\text{мин}}$  7 мкм,  $l_{1\text{макс}}$  151 мкм, для второй группы зерен  $h_{2\text{ср}}$  = 28,3 мкм,  $h_{2\text{мин}}$  = 11,2 мкм,  $h_{2\text{макс}}$  = 35,8 мкм и  $l_{2\text{ср}}$  = 45,9 мкм,  $l_{2\text{мин}}$  = 12 мкм,  $l_{2\text{макс}}$  = 113 мкм. Эти характеристики свидетельствуют о том, что зерна первой группы выступают над связкой больше, чем зерна второй группы, а зерна второй группы заделаны в связку более компактно, чем зерна первой группы, особенно в центральной части профиля.

Сформированный интегральный профиль РПК на основе двух поперечных профилей включает два крайних изолированных зерна и непрерывную (на проекции) режущую кромку. Статистические характеристики интегрального профиля (без учета двух изолированных крайних зерен 1 и 31):  $h_{\Sigma\text{ср}}$  = 28,8 мкм,  $h_{\Sigma\text{мин}}$  = 11,2 мкм,  $h_{\Sigma\text{макс}}$  = 37,4 мкм и  $l_{\Sigma\text{ср}}$  = 50,4 мкм,  $l_{\Sigma\text{мин}}$  = 7 мкм,  $l_{\Sigma\text{макс}}$  = 129 мкм. Развитость интегрального профиля РПК на выделенном участке  $\Delta h_{\Sigma}$  = 16,2 мкм.



Рис. 4. Топографическая карта (а), проекции зерен (б), поперечные и интегральный профили (в) выделенного участка РП

Распределение зерен по высоте  $h$  выступания на интегральном профиле показано на рис. 5, а. Видно, что наибольший вклад в формирование

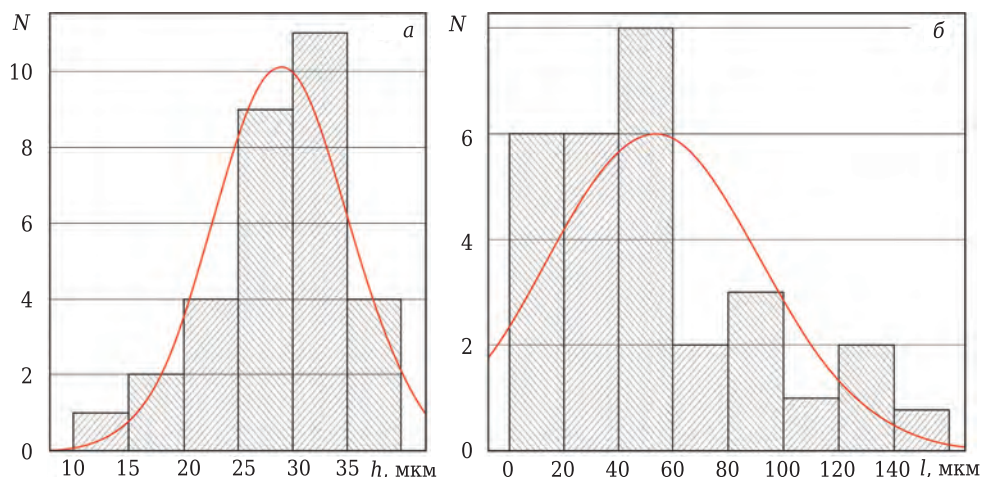


Рис. 5. Гистограмма распределения зерен по высоте  $h$  выступания над связкой (а) и по расстоянию  $l$  между их вершинами (б) на выделенном участке РПК



высоты интегрального профиля вносят зерна, выступающие над связкой на высоту 25–35 мкм. Зерен, выступающих на высоту 15–25 и более 35 мкм, в 2 раза меньше, чем зерен основной фракции. Наименьшее участие в формировании поперечного профиля РПК принимают зерна, выступающие на высоту 10–20 мкм. Распределение зерен на интегральном профиле по расстоянию  $l$  показано на рис. 5, б. Видно, что наибольшее число зерен в двух группах расположено на расстоянии до 60 мкм друг от друга, наименьшее — на расстоянии более 100 мкм друг от друга.

Выполненные построения и результаты статистического анализа позволили сформулировать положение о возможном использовании характеристик интегрального профиля РПК для прогнозирования эффективности шлифования керамических образцов по критерию качества шлифованной поверхности  $Al_2O_3$ –TiC-керамики. Это положение базировалось на следующих предположениях.

Очевидно, что наибольшая эффективность шлифования будет достигаться при глубине  $t$  0,01 мм, так как в этом случае 71 % зерен, формирующих РПК, активно участвуют во вторичных действиях (разрушение микроскопических участков, создание углублений и риск на поверхности керамики). Припуск с образцов  $Al_2O_3$ –TiC-керамики, который формируют 2–3 «условных ряда» плотноупакованных зерен размерами до 5 мкм, будут удалять алмазы, наиболее выступающие над связкой и имеющие разрушенные вершины. Острые кромки на разрушенных ребрах зерен минимизируют тепловые нагрузки на обрабатываемую поверхность и РПК.

При увеличении глубины шлифования до  $t$  0,02 мм доля активных зерен возрастает до 93 % их общего числа на РПК, что имеет позитивное значение. Однако увеличение общей длины ребер зерен, участвующих в разрушении и микрорезании поверхности керамики, будет увеличивать термомеханическую напряженность процесса шлифования. Более того, в удалении 4–6 «условных рядов» плотноупакованных зерен

$Al_2O_3$ –TiC-керамики будут участвовать не только зерна с острыми кромками, но и зерна с бездефектными ребрами, радиус округления которых составляет 0,3 мкм. Это будет затруднять процесс разрушения керамики и, следовательно, при этом режиме эффективность шлифования следует считать средней.

При шлифовании с глубиной  $t$  0,03 мм РПК необходимо разрушить и «перемолоть» 6–9 «условных рядов» плотноупакованных зерен  $Al_2O_3$ –TiC-керамики, что является достаточно трудной задачей для алмазных кристаллов размерами 80–100 мкм и выступающих над связкой на 1/3 этого размера. Несколько упрощают эту задачу два обстоятельства: первое — в съеме припуска участвуют 100 % зерен, формирующих РПК, второе — зазор 5–7 мкм между связкой и керамикой будет устранять непосредственный фрикционный контакт между ними. Однако высокие тепловые нагрузки, генерируемые в контактной зоне, будут способствовать формированию весьма дефектного поверхностного слоя керамики. Следовательно, этот режим шлифования следует считать неэффективным по критерию качества поверхности. Дальнейшее увеличение глубины шлифования до  $t$  0,04 мм нецелесообразно из-за возникающего фрикционного контакта связки с керамикой.

Выполненная серия экспериментов по шлифованию образцов  $Al_2O_3$ –TiC-керамики подтвердила сформулированное положение о возможности использования характеристик интегрального профиля РПК для прогнозирования эффективности шлифования керамических образцов по критерию качества. В качестве примера на рис. 6 показаны микрофотографии, характеризующие морфологию поверхности образцов, обработанных при двух режимах шлифования. Видно, что морфология обеих шлифованных поверхностей характеризуется хаотичным сочетанием следующих элементов: продольных рисок 1, впадин 2 и выступов 3, областей локального разрушения 4, волнообразных наплывов 5 и разнонаправленных трещин 6. На поверхности пластически деформированного слоя, обра-

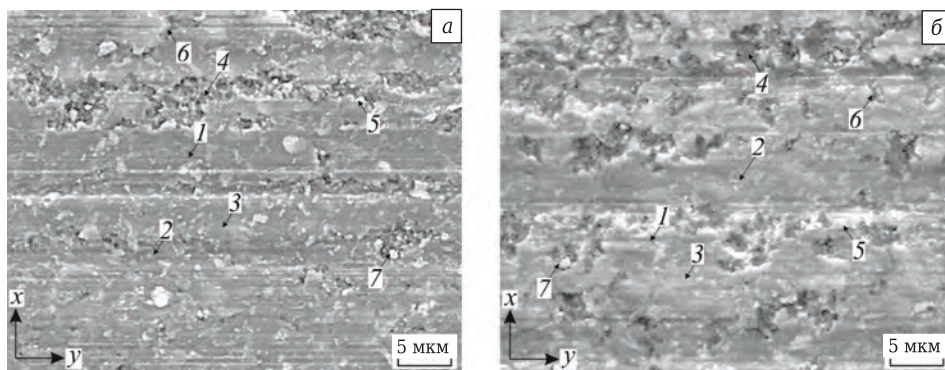


Рис. 6. Морфология поверхности образцов  $Al_2O_3$ –TiC-керамики, шлифованных при режимах № 1 (а) и 2 (б)

зовавшегося при шлифовании, имеются многочисленные частицы-стружки 7.

Одновременно с общими признаками морфологического рисунка этих поверхностей имеются многочисленные различия. Основное различие в состоянии этих поверхностей — более «грубый» рельеф поверхности, шлифованной при режиме № 2. Это выражается в большей глубине впадин 2 и высоте выступов 3, а также в более выразительных контурах и больших размерах волнообразных наплывов 5, что свидетельствует о более высокой интенсивности процессов разрушения и пластической деформации в поверхностном слое керамики. Глубокое внедрение зерен в поверхность образцов при режиме № 2 приводит к формированию экстремально мощного источника теплоты и температуры, способствующего размягчению поверхностного слоя керамики. Это является основой пластического выдавливания значительного объема пластичной керамики на ее поверхность. Второе по значимости различие — число и размеры области локального разрушения 4. При шлифовании при режиме № 1 образуются цепочки мелких областей локального разрушения, которые занимают до 3 % общей площади обработанной поверхности, при режиме № 2 — крупные области разрушения вытянутой формы площадью до 10 % общей площади обработанной поверхности. Третьим различием следует считать длину трещин 6 на шлифованных поверхностях; при режиме № 2 длина этих трещин до 3 раз больше, чем при режиме № 1. Последнее видимое различие — разное число частиц-стружек 7 размерами до 3 мкм на поверхности образцов. После шлифования при режиме № 2 число этих частиц-стружек намного меньше, чем при режиме № 1. В совокупности эти отличительные признаки свидетельствуют о том, что профиль РПК оказывает определяющее влияние на процесс формирования морфологии шлифованной поверхности  $Al_2O_3$ -TiC-керамики через условия контактного взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования алмазного круга 1A1 B2-01 100% AC6 100/80 после шлифования образцов  $Al_2O_3$ -TiC-керамики выявлена совокуп-

ность основных элементов, формирующих его РПК. Установлено, что зерна имеют развитую поверхность граней, шероховатые ребра с радиусом округления 0,1–0,3 мкм, а также многочисленные разрушения и сколы, которые образуют новые острые режущие кромки. На РПК обнаружены следы выпадения целых и частично разрушенных зерен. Выявлено, что поверхность связки на РПК образуют участки двух видов: первые имеют достаточно ровную и сглаженную морфологию, а морфология вторых образована плотноупакованными частицами шлама, вытянутыми в продольном направлении.

С использованием разработанной методики построены топографические карты, проекции зерен, поперечные и интегральный профили выделенных участков РПК. Установлено, что наибольший вклад в формирование высоты интегрального профиля РПК вносят зерна, выступающие над связкой на высоту 25–35 мкм. Зерен, выступающих на высоту 15–25 и более 35 мкм, в 2 раза меньше, чем зерен основной фракции. Наименьшее участие в формировании поперечного профиля РПК принимают зерна, выступающие на высоту 10–20 мкм. Наибольшее число зерен на выделенных участках РПК расположено на расстоянии до 60 мкм друг от друга, наименьшее — на расстоянии более 100 мкм.

На основе экспериментальных исследований сформулировано положение об определяющем влиянии профиля РПК на процесс формирования морфологии шлифованной поверхности  $Al_2O_3$ -TiC-керамики. С использованием этого положения разработан способ прогнозирования качества шлифованной поверхности керамики, основанный на статистической оценке характеристик интегрального профиля РПК на трех произвольно выбранных участках алмазного круга. Этот способ предназначен для целевого выбора характеристик алмазных инструментов при проектировании технологических процессов изготовления высокоточных керамических изделий.

\*\*\*

Настоящая работа финансируется в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0707-2020-0025.

## Библиографический список

1. **Rupeng, Zhu.** Experimental research on grinding surface waviness of engineering ceramics / *Zhu Rupeng, He Ning, Fu Yucan, Yang Changyong* // Materials Science Forum Advances in Materials Manufacturing Science and Technology XV. — 2014. — Vol. 770. — P. 175–178.
2. **Tanovic, L.** Mechanisms in oxide-carbide ceramic BOK60 grinding / *L. Tanovic, P. Bojanic, M. Popovic* // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2011. — Vol. 58. — P. 9–12.
3. **Kuzin, V. V.** Effective use of high density ceramic for manufacture of cutting and working tools / *V. V. Kuzin*

// Refract. Ind. Ceram. — 2010. — Vol. 51, № 6. — P. 421–426.

**Кузин, В. В.** Эффективное применение высокоплотной керамики для изготовления режущих и деформирующих инструментов / *В. В. Кузин* // Новые огнеупоры. — 2010. — № 12. — С. 13–19.

4. **Ohbuchi, Yoshifumi.** Warp in high precision cut-off grinding of  $Al_2O_3$ -TiC ceramic thin plate / *Yoshifumi Ohbuchi, Tetsuo Matsuo, Noboru Ueda* // CIRP Annals – Manufacturing Technology. — 1999. — Vol. 48. — P. 285–288.

5. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / *V. Kuzin* // Key Eng. Mater. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.

6. **Yamamoto, Yuki.** Investigation on high depth of cut of ultra-smoothness grinding of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC ceramic / *Yuki Yamamoto, Heiji Yasui, Yusuke Tanaka, Ryushiro Sakamoto* [et al.] // Proc. ASPE 2007 Annual Meeting. — 2007. — P. 394–397.

7. **Kuzin, V. V.** Technological aspects of diamond grinding of the nitride ceramics / *V. V. Kuzin* // Russ. Eng. Res. — 2004. — Vol. 24, № 1. — P. 23–28.

**Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.

8. **Zhang, B.** Grinding induced damage in ceramics / *B. Zhang, X. L. Zheng, H. Tokura, M. Yoshikawa* // J. Mater. Process. Technol. — 2003. — Vol. 132. — P. 353–364.

9. **Kuzin, V. V.** Correlation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ceramic structure with the mechanism of surface layer formation for workpieces during diamond grinding / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 82–85.

**Кузин, В. В.** Взаимосвязь структуры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -керамики с механизмом формирования поверхностного слоя заготовок при алмазном шлифовании / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 65–68.

10. **Matsuo, T.** High-precision surface grinding of ceramics with superfine grain diamond cup wheels / *T. Matsuo, M. Touge, H. Yamada* // CIRP Annals – Manufacturing Technology. — 1997. — Vol. 46. — P. 249–252.

11. **Шкарупа, И. Л.** Механическая обработка керамических материалов на основе оксида алюминия, нитрида и карбида кремния / *И. Л. Шкарупа, Д. А. Климов* // Стекло и керамика. — 2004. — № 6. — С. 16–18.

12. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-ceramic surface condition / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 5. — P. 520–525.

**Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63–68.

13. **Рогов, В. А.** Сравнительный анализ механической обработки сверхтвёрдых керамических материалов шлифованием / *В. А. Рогов, М. И. Шкарупа* // Технология машиностроения. — 2009. — № 5 (83). — С. 12–16.

14. **Kuzin, V. V.** Features of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-ceramic specimen edge morphology formation during diamond grinding / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 3. — P. 319–323.

**Кузин, В. В.** Закономерности формирования морфологии кромок образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -TiC-керамики при алмазном шлифовании / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

15. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov* // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vols. 752/753. — P. 402–406.

16. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / *S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin* // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.

**Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.

17. **Kuzin, V. V.** Stress inhomogeneity in oxide-carbide ceramic surface with developed relief under action of heat flow / *V. V. Kuzin, M. R. Portnoi, S. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, № 5. — P. 557–560.

**Кузин, В. В.** Неоднородность напряжений в поверхности оксидно-карбидной керамики с развитым рельефом под действием теплового потока / *В. В. Кузин, М. Р. Портной, С. Ю. Фёдоров* // Новые огнеупоры. — 2015. — № 10. — С. 63–66. ■

Получено 23.11.20

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,  
М. А. Волосова, 2020 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



27–29 января 2021 г.  
Токио, Япония

#### Основные разделы выставки:

- + Функциональные материалы (био- и стройматериалы, бумага, ткань, нетканые технические материалы, полимеры, органические и неорганические материалы, гибридные материалы, материалы для вакуумного напыления и поверхностных покрытий, сверхтонкие изоляторы и проводники, краски, покрытия, добавки, наполнители, смолы и др.)
- + Нанотехнологии и оборудование для изготовления функциональных материалов
- + Технологии использования электромагнитных полей

[www.worldexpo.pro](http://www.worldexpo.pro)



## ABSTRACTS

UDC 66.041.49.043.1.017:620.193.4

### **Effective corrosive-erosive-resistant lining of rotary kilns**

Slovikovskiy V. V., Gulyaeva A. V. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 3–10.

Terms of service of lining of the veltz-kilns in Chelyabinsk electrolytic zinc plant and Ust-Kamenogorsk lead-zinc works were analyzed and the main reasons of the wear of the refractories were found. The prevailing mechanism of the wear of the refractories in the veltz-kilns is chemical interaction between refractories and components of furnace feed and next abrasive wear. It was found, that for conditions of service in the lining of the veltz-kilns, the most resistant are the refractories, based on the periclase-chromite fused grains and chromite-periclase thermal shock resistant refractories. The refractories were impregnated with coal-tar pitch for increasing of resistance of lining. The experimental batch of such refractories was produced and tested in the brickwork of veltz-kiln. High-temperature glue for lining of the veltz-kilns in several works of nonferrous metallurgy and masonry mortar for receiving of the ceramic joint with the improved physical and chemical properties were developed. There were researched the form, optimal sizes, construction of the ceramic products and the schemes of laying, based on this parameters. The schemes of laying were tested in the veltz-kilns in several works of black and nonferrous metallurgy. Ill. 10. Ref. 10. Tab. 2.

**Key words:** shelling of refractory products, thermal stress. chromite-periclase thermal shock resistant refractories, refractories, based on periclase-chromite fused grains, self-distributing high-temperature synthesis (SHS), masonry mortar.

UDC 621.928.6:519.28(569.4)

### **Equal extractability of various size classes in gravity separation processes**

Barsky E. M. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 11–15.

The theory of gravity classification processes is usually based on the regularities of the behavior of isolated particles in a flow. This approach has been justly criticized since long ago, since it is impossible to interpret the phenomena observed in actual processes (incomplete separation, affinity of curves, products contamination, etc.) from this standpoint. Only after providing an insight into the phenomenon of equal extractability of various size particles, have we managed to reveal the connection between the regularities of the behavior of an isolated particle and actual mass separation in a flow. Ill. 5. Ref. 2.

**Key words:** gravitational separation, cascade separator, different recoverability size classes, affinization of separation curves.

UDC 666.762.1+666.792.32]: 53.72.4

### **Ceramic binding suspensions composite composition in the $Al_2O_3$ – $SiO_2$ – $SiC$ system and ceramic concrete based on them**

Pivinskii Yu. E., Skuratov M. A., Doroganov V. A., Doroganov E. A. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 16–20.

Composite binders with SiC content from 10 to 40 % were obtained on the basis of high-alumina chamotte and pre-dispersed silicon carbide powder in water. Ceramic concretes were obtained and their properties were studied on the basis of these concentrated ceramic binding suspensions (HCBS) and mullite polydisperse aggregate by vibration casting. At a firing temperature of 1200 °C, samples containing 15 % SiC have the maximum compressive strength (150 MPa). Depending on the firing temperature (1200 and 1400 °C) and the SiC content, the weight gain of the samples, which characterizes the degree of SiC oxidation, is in the range of 0.2–2.6 %. The increased heat resistance of samples containing 10 % SiC in the matrix system was established. Ill. 6. Ref. 25.

**Key words:** HCBS, ceramic concrete, silicon carbide, mullite, mass gain, SiC oxidation, heat resistance, compressive strength.

UDC 666.762.1+628.4.038]:669.041

### **Combined refractory materials with the addition of technogenic waste for metallurgical devices**

Bazhin V. Yu., Glaz'ev M. V. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 21–26.

Combined refractory materials due to their physical and mechanical properties and high resistance are widely used in recent years in metallurgical devices with sudden changes in their temperature regime, as well as during prolonged downtime or temporary shutdown. Silica refractory can be obtained from clay, chamotte with the addition of silicon production waste (microsilica), as well as with the addition of aluminum fluoride production waste (silica gel). During the study, samples of refractories with different content of modifying additives of technogenic waste in the form of microsilica and silica gel were prepared. The physical and mechanical characteristics of the samples were studied. Examples of the use of microsilica and silica gel are considered, and based on the results obtained, an optimal composition is proposed that provides high strength and thermal conductivity of the refractory material. Improved characteristics suggest that microsilica and silica gel can be used as raw materials for the manufacture of combined refractory materials. Ill. 6. Ref. 26. Tab. 2.

**Key words:** refractory material, microsilica, silica gel, technogenic waste, crystal phase, modifying additives

UDC 666.3:546.883'261]:662.8.055.3

### **Preparation and properties of ceramics based on tantalum carbide modified by $SiO$ gas**

Belyaev I. M., Istomin P. V., Istomina E. I., Lysenkov A. S., Kim K. A. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 27–33.

The process of chemical modification of tantalum carbide powders by them siliciding in the  $SiO$  gas atmosphere at 1400 °C is investigated. Research has been carried out on the sintering of chemically modified tantalum carbide powders by hot pressing at 1700 °C and a pressure of 25 MPa. The phase composition, microstructural features and strength characteristics of the obtained high-density ceramics based on chemically modified tantalum carbide powders have been studied. Ill. 5. Ref. 27. Tab. 2.

**Key words:** tantalum carbide, siliciding, tantalum silicides, hot pressing, ceramics.

UDC 546.62'171+546.28'171]:536.46

### **Combustion synthesis of sialon and nitride phases on the basis of ferrosilicoaluminum with marshalite additives**

Bolgaru K. A., Vereshchagin V. I., Reger A. A., Skvortsova L. N. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 34–37.

The paper represents the study of the effect of marshalite additive on nitriding of complex ferroalloy — ferrosilicoaluminum (FSA) for obtaining of composite sialon-based materials by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The phase composition of combustion products is revealed by changing the percentage of the marshalite additive in the starting reaction mixture. The optimal ratio of adding marshalite to the initial FSA powder to obtain a product with the maximum content of sialon is established. Ill. 7. Ref. 11.

**Key words:** marshalite, sialon, ferrosilicoaluminum (FSA), self-propagation high-temperature synthesis (SHS), nitriding, filtration combustion.

UDC 546.831-31-492.2:544.77.022.822

### **Optimization of production conditions by the sol-gel method of zirconium dioxide nanopowders**

Porozova S. E., Rogozhnikov A. G., Shokov V. O., Pozdeeva T. Yu. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 38–43.

In order to optimize the technological scheme for the synthesis of zirconium dioxide nanopowders stabilized with 2,5 mol. % yttrium oxide, 6 variants of direct and reverse coprecipitation of a mixture of salts with an aqueous solution of ammonia or an ammonia buffer solution with pH 9,5 are considered. The influence of the storage time of a mixture of salt solutions before precipitation, phase and chemical composition, apparent density and open porosity of sintered specimens were investigated. The best results were obtained using reverse precipitation with an ammonia buffer as precipitant. Ill. 4. Ref. 15. Tab. 3..

**Key words:** zirconium dioxide nanopowders, yttrium oxide, direct precipitation, reverse precipitation, ammonia buffer.

UDC 666.3:546.281'261.017]:539.52

#### **Determination of the temperature coefficient of linear expansion of materials based on silicon carbide**

Perevislov S. N. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 44–49.

Information on the temperature coefficient of linear expansion (TCLE) of materials based on silicon carbide is presented. It is shown that different polytypes 3C (cubic modification) and 4H, 6H (hexagonal modification) are characterized by different thermal expansion, and the difference between its values increases with increasing temperature. The TCLE of the reaction-sintered, liquid-phase-sintered and hot-pressed silicon carbide material was determined in the range of 20–1800 °C. Ill. 5. Ref. 32. Tab. 5.

**Key words:** temperature coefficient of linear expansion (TCLE), silicon carbide, reaction sintering, liquid-phase sintering, hot pressing.

UDC 666.798.2-127.017:620.17

#### **Effect of charge components on the physical and mechanical properties of porous permeable metal-ceramic materials**

Kanapinov M. S., Kashkarov G. M., Novoselova T. V., Tubalov N. P., Tolmacheva L. V. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 51–54.

In this article, the basis of the charge for the production of porous materials is made up of industrial wastes from machine-building enterprises, which are metal oxides (alloy steel scale) and metal powders. In this regard, studies aimed at creating new porous permeable cermet materials (PPCM) with partial or complete addition of powders of metal and metal oxides are relevant. The effect of chromium, chromium and nickel oxide on the physicomechanical and functional properties of materials obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis was investigated. The physicomechanical characteristics of the obtained materials with different content of components in the charge have been determined. The introduction of chromium oxide into the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Al}$  reaction mixture creates a more homogeneous structure of the alloy with the formation of continuous iron oxides, the introduction of chromium leads to a more uniform distribution of the cermet component in the framework, which allows achieving a more uniform distribution of structural components. Nickel, introduced into the initial charge, forms intermetallic compounds based on Ni - Al in the Fe–Ni–Al reaction system, and since this process is exothermic, the solubility of Ni in Al increases and the phase separation decreases. In this case, the pore size decreases and the compressive strength and corrosion resistance of PPCM increase. Ill. 1. Ref. 11.

**Key words:** self-propagating high-temperature synthesis (SHS), porous permeable cermet material (PPCM), diesel exhaust gas cleaning, cermet frame, intermetallic compounds.

UDC 666.3:546.623-31-494+666.3:549.54.51-494]:662.997(575.1)

#### **Research of $\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{SiO}_2$ fibers based heat protective materials behavior of based under the effect of concentrated solar energy flux**

Suleimanov S. Kh., Babashov V. G., Dzhanlich M. U., Dyskin V. G., Daskovskii M. I., Skripachev S. Yu., Kulagina N. A., Arushanov G. M. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 55–59.

The results of testing a heat-protective material based on fibers of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in a concentrated solar energy flux under conditions of a strongly fluctuating temperature and light field are presented. A change in its structure and morphology in correlation with the heat treatment temperature is shown. The material retains its properties during prolonged exposure to temperatures of 1600–1700 °C due to the formation of a stable structure of mullite and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . When the temperature is above the mullite melting point (~1840 °C), the material is deformed and is melting, losing its physical, mechanical and thermal insulation properties. Ill. 4. Ref. 6.

**Key words:** ceramic composite material (CCM),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  fibers, mullite, Big solar furnace (BSF), concentrated solar energy flux.

UDC 666.3-127:621.3.014

#### **Intensification of foam technology by the energy of the electrohydrothermal power field. Part 4. Stages and parameters of foam mass activation by the field of internal influence of aggregate parameters on the formation of the structure of the raw material**

Sokov V. N. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 60–63.

The influence of temperature, voltage and specific electrical resistance of the foam mass on the intensity of moisture extraction was investigated. Three zones of resistivity change have been identified. The distribution of the pressure field is associated with the filtration of moisture in the capillary-porous material. With insufficient structural strength of the inter-pore partitions and sharp temperature dynamics, the foam mass subsides. The nature of membrane changes with the maximum possible increase in pore volume and the calculation of the volume of the refractory component forming the pore-cell shells are considered. Filtration of a liquid in a mass under the action of a pressure gradient is characterized by its viscosity and geometric parameters of a capillary-porous body. With self-compaction of the foam system, mass transfer is complicated by a change in the filtration characteristics of the matrix. To eliminate the stress state in the body of the raw material after electric heating, it is necessary to smoothly cool it to a temperature safe for the structure. Ill. 3. Ref. 3. Tab. 1.

**Key words:** capillary-porous medium, specific electrical resistance, moisture squeezing curves, moisture filtration, water-saturated films, shear stresses, gas bubble, pore-cell shells, surface tension, diffusion layer, coalescence of cells, smooth cooling of the raw material.

UDC 666.3:546.28'171]:531.717.8

#### **Correlation between the profile of the working surface of the diamond wheel and the quality of the ground surface of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -ceramics**

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2020. — No 11. — P. 64–70.

Main elements of working surface of diamond wheel after grinding  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -ceramics are identified and their parameters are studied. Using developed technique, topographic maps, grain projections, cross-section and integral profiles for selected sections of working surface of diamond wheel are constructed. Predicting method for quality of ceramic grinding surface of based on statistical estimation of characteristics of working surface integral profile of diamond wheel is proposed. Ill. 6. Ref. 16..

**Key words:**  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiC}$ -ceramics, grinding, diamond wheel, working surface of wheel (WSW), topographic maps, grain projections, cross-section and integral profile, statistical estimation, grinding surface.