

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

- Огнеупоры в тепповых агрегатах
 - Сырьевые материалы
 - Производство и оборудование
 - Теплотехника
- Научные исспедования и разработки
 - Экопогия
 - Экономика и рынок





УЧРЕДИТЕЛЬ ФГАОУ ВО «НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

ИЗДАТЕЛЬ ООО «ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ»

Основан в апреле 2002 г.

№ 4 АПРЕЛЬ 2021

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

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: <u>ogneupor@imet.ru, ognemet@misis.ru</u>

🖄 Springer

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 ВИНИТИ 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 25.03.21. Формат 60×84 1/8. Бумага мелованная. Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25. Заказ

- © ООО «Функциональные наноматериалы», «Новые огнеупоры», 2021 г. —

HOBLIE OFHEYNOPLI ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

ТЕПЛОТЕХНИКА

Матюхина А. В., Матюхин В. И., Яшманова Н. В. Основы рационального проектирования печи полимеризации минераловатных изделий на конвейерном горизонтальном сушиле..15

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Опарина И. Б., Колмаков А. Г. Методы получения прозрачной поликристаллической керамики из оксида алюминия (обзорная статья)......20

Несмелов Д. Д., Орданьян С. С., Удалов Ю. П. Структура и механические свойства горячепрессованной композиционной керамики W₂B₅-ZrB₂-SiC-B₄C......27

Антипов М. С., Чижиков А. П., Константинов А. С., Бажин П. М. Металлокерамический материал на основе карбида титана для повышения стойкости шиберных затворов...34

Чижиков А. П., Константинов А. С. Получение керамических пластин на основе Al₂O₃-TiB₂ методом свободного CBC-сжатия.35

Титов Н. В., Коломейченко А. В., Соловьев Р. Ю., Чумаков П. В. Определение теплофизических характеристик упрочняющих металлокерамических покрытий.......38

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Изменение профиля рабочей поверхности алмазного круга при шлифовании высокоплотной Al₂O₃-TiC-керамики...58

ЭКОЛОГИЯ

Семиненко А. С., Логачёв К. И., Гольцов А. Б., Аверкова О. А. Снижение пылеобразования при загрузке бункеров порошкообразным материалом. Часть 2. Результаты численно-экспериментальных исследований....64

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Davydov	S.	Ya.,	Maka	arov	۷.	Ν.,	Ma	kar	ov	Ν.	۷.
Modificatio	n of	techn	ology	and	aeroo	dynar	nics	of	mo	/ing	hot
bulk mate	rials.										10

HEAT ENGINEERING

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Antipov M. S., Chizhikov A. P., Konstantinov A. S., Bazhin P. M. Sintered material based on titanium carbide to increase the service life of slide gates......34

Chizhikov A. P., Konstantinov A. S. Production of ceramic plates based on Al_2O_3 -TiB₂ by free SHS compression......35

USE OF PRODUCTION WASTE

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. Phase composition of earthquake-resistant bricks fired at various temperatures based on inter-shale clay and aluminium-containing slag from the production of metallic chromium..53

ECOLOGY

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Д. т. н. **В. Я. Дзюзер** (🖂)

ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

удк 666.762.1+666.762.5]:666.1.031.2/.6 АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ КАЧЕСТВА ПЛАВЛЕНОЛИТЫХ AZS-ОГНЕУПОРОВ ДЛЯ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ

Выполнен комплексный анализ параметров качества плавленолитых алюмоциркониевосиликатных (AZS) огнеупоров для стекловаренных печей. Показано, что оценка качества AZS-огнеупоров по содержанию в них ZrO₂ и плотности не дает объективного представления об их эксплуатационных свойствах. Принципиальное значение имеют химический состав и поведение стеклофазы, определяющие объем и температуру начала экссудации. К числу важнейших условий получения качественных AZSогнеупоров, характеризуемых объемом выплавления 2–3 % стеклофазы и температурой начала выплавления выше 1400 °C, относят окислительную технологию плавления и содержание примесей в химическом составе огнеупора не более 0,3 %. Сформулированы условия службы AZS-огнеупоров в варочном бассейне и рабочем пространстве стекловаренных печей. Показано их влияние на протекание процесса экссудации, коррозионную стойкость огнеупоров и образование дефектов в стекле.

Ключевые слова: стекловаренная печь, плавленолитой AZS-огнеупор, экссудация стеклофазы, коррозия, дефекты стекла, рабочее пространство, варочный бассейн.

при выборе материалов для футеровки стекловаренных печей учитывают два основных технических требования. Первое из них — суммарная выработка стекломассы с 1 м² площади варочного бассейна за кампанию печи. При проектировании стеклотарных печей этот показатель должен составлять 8000-10000 т/м², что при удельном съеме стекломассы 2,5-2,8 т/(м²·сут) соответствует 8-10-летней кампании печи. Второе требование заключается в том, чтобы суммарные потери продукции от брака, в том числе обусловленного загрязнением стекла продуктами коррозии огнеупоров, не превышали 10 % от производительности печи.

Совокупность этих требований предопределяет безальтернативное применение плавленолитых алюмоциркониевосиликатных (AZS) огнеупоров для футеровки варочного бассейна и стен рабочего пространства (суперструктуры) стекловаренных печей [1, 2]. В то же время, несмотря на высокую эксплуатационную стойкость к повышенным температурам (1450–1650 °C) и химическому воздействию корродиентов, слож-

> 🖂 В. Я. Дзюзер E-mail: vdzuzer@yandex.ru

ный состав продуктов коррозии AZS-огнеупоров представляется проблемным для качества вырабатываемой стекломассы. Поэтому цель настоящей работы заключается в комплексной оценке параметров качества плавленолитых AZS-огнеупоров с учетом условий их службы на протяжении кампании печи.

При выборе плавленолитых AZS-огнеупоров, как правило, учитывают содержание диоксида циркония и плотность. Национальные стандарты и технологические регламенты производителей AZS-огнеупоров предусматривают изготовление изделий с массовым содержанием ZrO₂ 33, 36 и 41 % [4-11]. Для каждой марки огнеупоров предусмотрено три способа заливки расплава в форму: с нормальной (NC — normal cavity), с редуцированной усадочной раковиной (RC — reduced cavity) и без усадочной раковины (FC — full cut cavity). Наибольшую закрытую пористость и, как следствие, наименьшую кажущуюся плотность имеют изделия марки AZS-33 NC (3,4-3,5 т/м³), наибольшей плотностью (3,95-4,0 т/м³) характеризуются изделия марки AZS-41 FC.

Рациональная структура футеровки стекловаренной печи предусматривает применение AZS-огнеупоров с разными плотностью и содержанием ZrO₂. Как правило, для стен рабочего пространства используют блоки из AZS-33 NC толщиной 200 мм. Стены варочного бассейна выполняют палисадными брусьями (без горизонтальных швов) толщиной 250 мм. При этом используют изделия марок AZS-37 RC и AZS-41 RC, доля которых определяется удельным съемом стекломассы [1, 3].

Содержание ZrO₂ и кажущаяся плотность являются важными, но не единственными параметрами, которые следует учитывать при выборе AZS-огнеупоров. Известно, что промышленные марки AZS-огнеупоров характеризуются схожими химическим (табл. 1) и минеральным составами (табл. 2). При этом их эксплуатационные свойства могут существенно различаться, что обусловлено разным сырьем и особенностями технологического процесса. К последним прежде всего относят способ плавления шихты (окислительный, восстановительный). Окислительные условия создают дуговым режимом плавления, а восстановительные — плавлением электродами, погруженными в расплав, покрытый слоем шихты. Зарубежные производители AZS-огнеупоров используют в основном окислительный режим плавления [6-10]. В китайском национальном стандарте ЈС 493-2015 [5] допускается применение обоих способов плавки, в отечественном стандарте (ГОСТ 23053-78) способ плавления шихты не регламентируется [4].

Физико-химические свойства плавленолитых AZS-огнеупоров определяются их химическим составом, который рассматривают как основной показатель качества. Он включает базовые компоненты (ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 и Na_2O) и примеси (Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, углерод и др.). Тугоплавкие оксиды ZrO₂ и Al₂O₃ обеспечивают высокую коррозионную стойкость огнеупора, оксиды SiO₂ и Na₂O предназначены для образования стеклофазы — наиболее легкоплавкого компонента AZS-огнеупора. В состав стеклофазы входят оксиды примесей, количество которых определяется качеством сырья и технологией плавления. При использовании качественного сырья массовая доля примесей, задаваемая суммой оксидов Fe₂O₃, TiO₂, CaO и MgO, не превышает 0,3 % [6-10]. При производстве отечественных огнеупоров марки БК количество примесей составляет 0,65-0,8 % (см. табл. 1). Самыми нежелательными компонентами стеклофазы являются Fe₂O₃ и TiO₂, а также углерод. Появление углерода в изделиях обусловлено применением сырья с примесями углеродсодержащих соединений, использованием графитовых электродов и восстановительным режимом плавления.

Высокая коррозионная стойкость плавленолитых AZS-огнеупоров определяется их структурой, которая формируется кристаллической

таолица 1. химическии состав плавленолитых А25-огнеупоров									
Konnouout	Содержание компонента, мас. %, в огнеупоре								
KOMIIOHEHI	ER 1681 [3]	REFEL 1532 [4]	ZIRKOSIT S32 [5]	ZDV I [6]	DY-33 [7]	БК-33 [8]			
ZrO ₂	32,5	32,70	32,60	33,8	33,00	33,0			
Al_2O_3	50,9	51,00	51,15	51,0	50,45	48-50			
SiO ₂	15,0	14,90	14,80	13,6	15,00	15,0			
Na ₂ O	1,3	1,15	1,15	1,30	1,30	1,50			
Примеси	0,3	0,25	0,25	0,3	0,25	0,65			
Компонент	ER 1685 [3]	REFEL 1334S [4]	ZIRKOSIT M36 [5]	ZDV II [6]	DY-36 [7]	БК-37 [8]			
ZrO_2	36,0	36,50	36,20	36,3	37,00	37,0			
Al_2O_3	48,3	48,60	48,95	49,0	47,35	46-47			
SiO ₂	14,0	13,6	13,50	13,2	14,00	14,0			
Na ₂ O	1,4	1,05	1,05	1,20	1,40	1,40			
Примеси	0,3	0,25	0,30	0,30	0,25	0,8			
Компонент	ER 1711 [3]	REFEL 1240 [4]	ZIRKOSIT Y41 [5]	ZDV IA [6]	DY-41 [7]	БК-41 [8]			
ZrO_2	40,0	41,00	41,00	41,0	41,00	41,00			
Al_2O_3	46,7	45,55	45,38	46,0	45,75	43-44			
SiO ₂	12,0	12,20	12,30	11,7	12,00	13,0			
Na ₂ O	1,0	1,00	1,02	1,00	1,00	1,20			
Примеси	0,3	0,25	0,30	0,3	0,25	0,7			

Таблица 1. Химический состав плавленолитых AZS-огнеупоров

Таблица 2. Минеральный состав плавленолитых AZS-огнеупоров

Konmonoum	Содержание компонента, мас. %, в огнеупоре							
ROMIIOHEHI	ER 1681 [3]	REFEL 1532 [4]	ZIRKOSIT S32 [5]	ZDV I [6]	DY-33 [7]			
Бадделеит	32,0	32,0	32,0	32,0	32,5			
Корунд	47,0	48,0	48,0	48,0	46,5			
Стеклофаза	21,0	20,0	20,0	20,0	21,0			
Компонент	ER 1685 [3]	REFEL 1334S [4]	ZIRKOSIT M36 [5]	ZDV II [6]	DY-36 [7]			
Бадделеит	35,5	36,0	36,0	35,0	36,5			
Корунд	43,5	51,0	46,0	46,0	43,5			
Стеклофаза	21,0	17,5	18,0	19,0	20,0			
Компонент	ER 1711 [3]	REFEL 1240 [4]	ZIRKOSIT Y41 [5]	ZDV IA [6]	DY-41 [7]			
Бадделеит	40,0	40,5	40,0	40,0	41,0			
Корунд	43,0	43,0	44,0	43,5	42,0			
Стеклофаза	17,0	16,5	16,0	16,5	17,0			

и стекловидной фазами. Кристаллическая фаза представлена корундом и бадделеитом — моноклинной модификацией оксида циркония. Существенное значение для свойств огнеупора имеет характер выделения кристаллических фаз. Наиболее высокие эксплуатационные свойства AZSогнеупору обеспечивают кристаллы совместной (эвтектической) кристаллизации корунда и бадделеита. В промышленных изделиях, изготовленных методом окислительной плавки, корунд и бадделеит образуют в основном кристаллы совместного выделения. При восстановительном режиме плавления в изделиях отмечается повышенное содержание отдельных кристаллов корунда и бадделеита, что объясняет их более низкую коррозионную стойкость [12]. В качестве примера можно привести нормативную скорость коррозии огнеупора марки AZS-33: для изделий. произведенных методами окислительной и восстановительной плавки — 1,6 и 1,7 мм/24 ч соответственно [5]. Определение изотермической скорости коррозии AZS-огнеупоров выполняют по стандарту ASTM С 1223-19 [13].

Стеклофаза является матрицей, в которой распределены зерна кристаллов. Химический состав и поведение стеклофазы в значительной степени определяют эксплуатационные свойства AZS-огнеупоров. К их числу относят коррозионную и термическую стойкость, а также склонность к образованию дефектов стекла. Кроме того, стеклофаза уменьшает воздействие объемных изменений в огнеупоре при полиморфном превращении ZrO₂, предотвращая тем самым разрушение изделий при нагреве и охлаждении. Благодаря стеклофазе, заполняющей межкристаллическое пространство, плавленолитые AZS-огнеупоры не имеют открытой пористости. Коррозия изделий начинается с образования пористости в результате экссудации (выплавления) стеклофазы на поверхность огнеупора, контактирующую с высокотемпературными корродиентами. Образование новой пористости свидетельствует о том, что экссудация обусловлена гидростатическим давлением газов, содержащихся в закрытых порах и образующихся в результате окисления примесей (Fe₂O₃, TiO₂, C и др.). Величина новой пористости прямо пропорциональна объему экссудации [14]. При этом чем меньше объем выделяемой стеклофазы, тем ниже величина вновь образованной пористости и выше коррозионная стойкость огнеупора.

Экссудацию стеклофазы рассматривают как внутреннее свойство плавленолитых AZSогнеупоров, которое характеризуют объемом выделения [6, 8] и/или температурой начала выплавления [5]. Отмечено [15–17], что около 10 % от объема изделия может быть выделено посредством экссудации. Поскольку в структуре футеровки огнеупор нагревается неравномерно, то фактическое количество выделяемой стеклофазы не должно превышать 3 % его объема. Для изделий марок AZS-33, AZS-36 и AZS-41 объем выделения стеклофазы (за один тест) регламентируют величинами менее 3, 2 и 2 % соответственно [6, 8]. При этом предполагается, что содержание примесей не превышает 0,3 %, а изделия изготовлены методом окислительной плавки. Тестовые испытания AZS-огнеупора на экссудацию стеклофазы выполняют по стандарту ASTM C1223–19 [18]. По китайскому национальному стандарту JC 493–2015 [5] для изделий, полученных при окислительном режиме плавления, температура выделения стеклофазы выше 1400 °С, полученных методом восстановительной плавки — выше 1100 °С.

По внешним признакам экссудации плавленолитые AZS-огнеупоры условно подразделяют на пять классов [16]. Нулевой класс характеризуется отсутствием на поверхности изделий жидкого экссудата, первый класс — небольшим выделением экссудата и размером капель жидкости не более 3 мм. Для второго класса свойственно наличие небольшого количества капель размерами до 5 мм, для третьего — большое количество капель размерами более 5 мм. Поверхность изделий, отнесенных к четвертому классу, покрыта стекловидной пленкой. Плавленолитые AZS-огнеупоры, изготовленные окислительным методом, относятся к нулевому и первому классам; изделия, полученные восстановительным методом, соответствуют второму – четвертому классам.

Принципиальное различие качества AZSизделий, полученных методами окислительной и восстановительной плавки, заключается в содержании углерода. Окислительная плавка позволяет получать изделия с высокой степенью окисления и содержанием углерода менее 0,02 %. Последующее оксидирование поверхности расплава кислородом снижает содержание углерода до 0,003-0,006 %. В результате температура экссудации стеклофазы повышается до 1450-1500 °C [19]. При восстановительной плавке содержание углерода превышает 0,08 %. Продувка расплава кислородом несущественно влияет на содержание углерода. В то же время окисление углерода в расплаве приводит к увеличению закрытой пористости и снижению плотности изделий [12].

Следует отметить, что уровень окисления расплава и условия его затвердевания в форме влияют на компактность и однородность кристаллической структуры. Окислительная плавка позволяет получать изделия с мелкозернистой однородной кристаллической структурой. Компактная текстура замедляет процесс экссудации. При восстановительной плавке структура изделий формируется длинными кристаллами, а их текстура характеризуется присутствием в межкристаллическом пространстве дренажных каналов, облегчающих выплавление стеклофазы.

Таким образом, можно констатировать, что применение окислительной технологии плавле-

ния — важнейшее требование к производству плавленолитых AZS-огнеупоров. Не менее значимым является использование циркониевого концентрата с низким содержанием примесей, и прежде всего оксидов железа и титана. При выполнении этих условий качество изделий характеризуется объемом выплавления стеклофазы 2–3 % и температурой начала экссудации, превышающей 1400 °C.

Известно, что продукты экссудации стеклофазы и коррозии AZS-огнеупоров являются одной из основных причин образования дефектов в стекле. К числу дефектов относят нерастворимые в стекломассе кристаллические, стекловидные и газообразные включения. Количество генерируемых включений в течение кампании печи зависит не только от качества AZS-изделий в холодном состоянии, но и от условий службы огнеупоров [15, 20–24]. При этом наиболее значимым фактором является температура. Поэтому при выборе AZS-огнеупоров учитывают среднюю и максимальную (локальную) температуру (табл. 3) нагрева печных ограждений и поверхности стекломассы [25, 26].

Таблица 3. Средняя t_{ср} и максимальная t_{макс} температура нагрева конструктивных элементов стекловаренной печи

Конструктивный	t _{cp} , ⁰C	<i>t</i> _{макс} , ⁰С	t _{cp} , ⁰C	<i>t</i> _{макс} , ⁰С			
элемент стекловаренной	при удельном съеме стекломассы, т/(м ² ·сут)						
печи	2,0-2	5 [25]	2,5-3,	0 [26]			
Свод	1477,9	1603,0	1512,6	1608,4			
Стены рабочего про-							
странства:							
продольная	1526,7	1577,3	1548,3	1596,3			
на отапливаемои							
пропольная на отво-	1434.0	1507.9	_	_			
ляшей стороне печи	1151,0	1007,5					
торцевая (у протока)	1525,9	1596,2	1553,2	1622,3			
Поверхность стекло-	1379,7	1508,7	1395,8	1513,0			
массы,							
в том числе:							
в зоне варки	1369,1	-	1404,8	-			
в зоне осветления	1415,3	-	1426,6	-			



Рис. 1. Расчетная схема теплопередачи через корродированный брус

В варочном бассейне к условиям службы огнеупоров относят также химический состав и удельный съем стекломассы. Гетерогенный процесс растворения огнеупора на границе двух фаз твердой (огнеупор) и жидкой (расплав) — лимитируется диффузией расплава к реакционной зоне и отводом продуктов коррозии в жидкую фазу. Поэтому скорость коррозии огнеупора находится в прямой зависимости от удельного съема стекломассы, увеличение которого предполагает повышение температуры и скорости стекла в поверхностном слое конвекционных потоков [3]. Влияние химического состава стекломассы на коррозию огнеупоров обусловлено высоким массовым содержанием оксидов щелочных $(Na_2O + K_2O = 13 \div 15 \%)$ и щелочноземельных металлов (CaO + MqO = 12÷14 %). Диффузия оксидов в пористую поверхность огнеупора приводит к сегрегации стеклофазы и ускоренной коррозии огнеупора.

В варочном бассейне экссудация стеклофазы и ее влияние на образование дефектов в стекле отмечаются лишь в начальный период эксплуатации печи. Химический состав продуктов экссудации приближен к составу стеклофазы в холодном изделии. Он содержит около 70 % SiO₂, 20 % Al₂O₃, 5 % Na₂O, 2 % ZrO₂ и небольшое количество других оксидов. Выплавляемая стеклофаза является прозрачной и кристально чистой после охлаждения. Она может содержать незначительное количество крошечных вторичных кристаллов или захваченные границы раздела первичных кристаллов ZrO₂. В результате проникновения стекломассы во вновь образованную пористость экссудация стеклофазы прекращается, а образование дефектов в стекле является результатом растворения огнеупора.

Наибольший износ AZS-огнеупоров наблюдается в горизонтальном направлении на уровне поверхности стекломассы (glass level). В результате вертикальной ячеистой коррозии в стенах ванны на границе раздела трех фаз (газ – расплав – огнеупор) образуется полость, в которой стекломасса и огнеупор разделены относительно толстым пограничным (диффузионным) слоем. Пограничный слой непрозрачен. Он содержит продукты выплавления стеклофазы и коррозии огнеупора, в том числе кристаллы циркония и алюминия, их модификации, а также новые кристаллические фазы (нефелин, кальсилит, циркон, β-глинозем и др.) [20]. Вымывание пограничного слоя конвекционным потоком стекломассы является одной из причин образования дефектов в стекле на основе оксидов циркония и алюминия в течение всей кампании печи [17, 27].

Образование пограничного слоя обусловлено принудительным воздушным охлаждением стен ванны на уровне поверхности стекломассы (рис. 1). Расход и скорость воздуха принимают равными 1,0-1,5 м³/с на 1 пог. м и 30-50 м/с соответственно. Меньшие значения относятся к зоне варки, а большие — к высокотемпературной зоне осветления. В процессе эксплуатации печи остаточная толщина огнеупора уменьшается, что приводит к снижению температуры пограничного слоя и повышению его вязкости. В результате замедления отвода продуктов коррозии из реакционной зоны в ванну толщина пограничного слоя увеличивается. Скорость коррозии замедляется, и загрязнение стекломассы инородными включениями уменьшается.

Рассмотрим особенности коррозионного износа AZS-огнеупора в стенах варочного бассейна. На рис. 1 показано, что коррозионная полость в брусе заполнена стекломассой из варочного бассейна, которая отделена от остаточной толщины огнеупора δ_{or} пограничным слоем δ_{nor} . Износ огнеупора ($\delta_{H3} = 250 - \delta_{or}$) принят равным 25–200 мм. Толщина пограничного слоя определяется остаточной толщиной огнеупора:

$$\delta_{\rm nor} = 62.7 - 0.416\delta_{\rm or} + 0.00066\delta_{\rm or}^2.$$
(1)

Из формулы (1) следует, что начальное состояние бруса ($\delta_{or} = 250$ мм) характеризуется отсутствием пограничного слоя. Минимальному износу огнеупора ($\delta_{\mu_3} = 25$ мм) соответствует наименьшее значение $\delta_{nor} = 2,5$ мм, максимальному износу ($\delta_{\mu_3} = 200$ мм) соответствует $\delta_{nor} =$ = 43,6 мм.

Принимаем температуру поверхности стекломассы $t_{\rm cr} = 1426,6$ °C (см. табл. 3), температуру окружающей среды $t_{\rm okp} = 20$ °C и скорость охлаждающего воздуха $w_{\rm B} = 50$ м/с. Расчет скорости коррозии огнеупора марки AZS-41 выполняем по формуле [28]:

$$\omega = 1,104 \cdot 10^{-6} \cdot e^{8,86 \cdot 10^{-3} \cdot t_{BH}} \cdot 8,86 \cdot 10^{-3} t_{BH}$$
(2)

где ω — скорость коррозии, мм/сут; *t*_{вн} — температура внутренней поверхности огнеупора, °С.

Уравнение теплопередачи при граничных условиях I и III рода имеет вид

$$q = \frac{t_{\rm cr} - t_{\rm okp}}{\frac{\delta_{\rm nor}}{\lambda_{\rm nor}} + \frac{\delta_{\rm or}}{\lambda_{\rm or}} + \frac{1}{\alpha_{\rm Hap}}},$$
(3)

где q — плотность теплового потока, Вт/м²; $\alpha_{\text{нар}}$ — суммарный коэффициент теплоотдачи от наружной поверхности огнеупора, Вт/(м²·K); $\lambda_{\text{пог}}$ — теплопроводность пограничного слоя, Вт/(м·K), $\lambda_{\text{пог}} = 38,8 - 73,45 \cdot 10^{-3} t_{\text{ст}} + 38,5 \cdot 10^{-6} t_{\text{ст}}^2$; $\lambda_{\text{ог}}$ — теплопроводность огнеупора марки AZS-41, Вт/(м·K), $\lambda_{\text{ог}} = 4,5 - 2,3 \cdot 10^{-3} t + 1,93 \cdot 10^{-6} t^2$.

Из уравнения (3) находим

$$t_{\rm BH} = t_{\rm cT} - q \frac{\delta_{\rm mor}}{\lambda_{\rm mor}},\tag{4}$$

$$t_{\rm hap} = t_{\rm cr} - q \left(\frac{\delta_{\rm nor}}{\lambda_{\rm nor}} + \frac{\delta_{\rm or}}{\lambda_{\rm or}} \right), \tag{5}$$



Рис. 2. Влияние длительности эксплуатации печи на износ AZS-огнеупора на уровне поверхности стекломассы в ванне

где $t_{\text{нар}}$ — температура наружной поверхности огнеупора, °C.

Коэффициент а_{нар} определяем по формуле

$$\alpha_{\text{Hap}} = (9,5 + 0,07t_{\text{Hap}})(1 + 0,2w_{\text{B}}).$$
(6)

Учитывая температурную зависимость теплопроводности, расчет плотности теплового потока в окружающую среду выполняют методом последовательных приближений. Итерационный процесс прекращается, как только выполняется условие по заданной погрешности расчета 0,05 %. На первой итерации принимаем 1/α_{нар} = 0,06.

Результаты расчета параметров теплопередачи приведены в табл. 4, в которой $\tau = 25/\omega$ — время, в течение которого происходит износ бруса на 25 мм при соответствующей скорости коррозии ω ; τ_{Σ} — суммарное время износа бруса на глубину 250 – δ_{or} .

Несмотря на приближенный характер выражения (1) и уравнения теплопроводности пограничного слоя, визуализация зависимости $\delta_{\text{из}}(\tau_{\text{x}})$, показанная на рис. 2, дает наглядное представление об особенностях коррозионного износа огнеупора в течение кампании печи. Прежде всего следует отметить, что средний износ огнеупора за 10 лет составляет 20 мм в год, что согласуется с практическими данными [17].

Наибольший износ огнеупора происходит в первый год эксплуатации печи. Он составляет около 100 мм, или 40 % начальной толщины бруса. К концу первого года толщина пограничного слоя достигает 15,2 мм. Температура на контакте пограничного слоя и огнеупора снижается на 41,4 °C, а скорость коррозии уменьшается на 30,7 %. В течение второго и третьего годов эксплуатации толщина бруса уменьшается примерно на 50 и 25 мм (20 и 10 %) соответственно. Изменение скорости растворения огнеупора обусловлено нарастанием толщины пограничного слоя и снижением его температуры. В течение трехлетней эксплуатации остаточная толщина огнеупора составляет около 75 мм (30 %). В то же время в

	•		•						
Поромотр			Значение па	араметра пр	и остаточно	й толщине (бруса δ₀г, мм	I	
параметр	250	225	200	175	150	125	100	75	50
<i>t</i> _{вн} , °С	1426,6	1422,1	1414,6	1403,1	1385,2	1357,6	1311,5	1227,2	1028,7
t _{нар} , °C	121,9	129,2	137,6	147,4	159,4	173,9	191,7	213,3	233,4
α _{нар} , Вт/(м²⋅К)	194,4	204,0	210,4	218,0	227,3	238,4	252,1	260,7	284,2
<i>q</i> , Вт/м ²	20229,1	22279,1	24758,3	27817,8	31665,1	36652,6	43238,3	51979,4	60719,2
ω, мм/сут	0,3406	0,3273	0,3063	0,2766	0,2360	0,1848	0,1229	0,0582	0,0100
т, сут	-	76,4	81,6	90,4	105,9	135,2	203,5	429,4	2492,8
τ_{Σ} , Cyt	_	76,4	158,0	248,4	354,3	489,5	693,0	1122,4	3615,2

Таблица 4. Параметры теплопередачи через корродированный стеновой AZS-брус

результате снижения температуры (см. табл. 4) происходят непрерывное увеличение вязкости пограничного слоя и, как следствие, снижение скорости коррозии огнеупора. Средний износ огнеупора в последующие семь лет эксплуатации составляет 3,57 мм/год.

В соответствии с динамикой износа огнеупоров в варочном бассейне (см. рис. 2) изменяется и количество продуктов коррозии, попадающих в стекломассу. Начальный период эксплуатации печи характеризуется значительным образованием дефектов в стекле. По мере износа огнеупора возрастает позитивное влияние внешнего воздушного охлаждения на скорость коррозии и выделение инородных включений в стекломассу. В конце кампании печи выделение нерастворимых в стекле продуктов коррозии становится незначительным.

Обратная тенденция наблюдается у стен рабочего пространства печи. По мере износа футеровки выделение инородных включений в стекломассу увеличивается, достигая наибольшего значения в конце кампании печи. Эта закономерность обусловлена условиями службы огнеупоров в суперструктуре, совокупность которых способствует усилению экссудации стеклофазы в течение кампании печи.

Отсутствие пограничного слоя на реакционной поверхности огнеупора в сочетании с постоянной инфильтрацией паров щелочных и щелочноземельных металлов и воздействием пылевидных частиц шихты усиливает процесс сегрегации стеклофазы в огнеупоре. Следствием этого процесса является непрерывно увеличивающийся коррозионный износ огнеупоров. Если в конце десятилетней кампании печи износ огнеупоров в ванне (ниже уровня стекломассы) составляет около 50 мм, то в суперструктуре он достигает 150 мм. Поэтому продукты экссудации и коррозии суперструктуры являются более мощным и долгосрочным источником таких дефектов в стекле, как камни, пузырьки и стекловидные неоднородности (свили, шлиры, жгуты и пр.) [17, 20, 22].

Проблема образования дефектов в стекле, обусловленных экссудацией и коррозией плавленолитых AZS-огнеупоров в рабочем пространстве, особенно актуальна для стекловаренных печей с удельным съемом стекломассы более 2,5 т/(м²·сут), предназначенных для варки высококачественных стекол. Решение этой проблемы видится в использовании огнеупоров с пониженным содержанием ZrO₂ и нулевым уровнем экссудации. В качестве примера можно привести плавленолитые AZS-огнеупоры марок REFEL 1616ULX ER [29] и 2001 SLX [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшие условия производства качественных AZS-огнеупоров для стекловаренных печей — применение окислительной технологии плавления шихты и использование сырьевых материалов, обеспечивающих содержание примесей в химическом составе изделий не более 0,25–0,3 %. Предпочтение следует отдавать производителям, гарантирующим текущий контроль уровня окисления расплава и наименьшее содержание оксидов железа и титана в готовых изделиях.

При выборе AZS-огнеупоров необходимо учитывать не только содержание в них ZrO₂ и плотность, но и параметры экссудации стеклофазы: объем и температуру начала выплавления. Различия в условиях службы огнеупоров в контакте со стекломассой и газовой средой предопределяют специфическое поведение стеклофазы при нагревании изделий. В варочном бассейне экссудация стеклофазы наблюдается в начальный период эксплуатации печи. Поэтому требования к экссудации стеклофазы заключаются в регламентировании объема 2-3 % и температуры выплавления выше 1400 °С. В стенах рабочего пространства процесс выплавления стеклофазы наблюдается в течение всей кампании печи. Поэтому ограничения по объему выплавления и температуре являются обязательными, но недостаточными с точки зрения возникновения дефектов в стекле, образующихся при стекании продуктов экссудации и коррозии в стекломассу. Для футеровки стен суперструктуры представляется предпочтительным применение плавленолитых AZS-огнеупоров с пониженным содержанием ZrO₂ и нулевым уровнем экссудации стеклофазы.

Библиографический список

1. *Dzyuzer, V. Ya.* Electrofused AZS refractories for highcapacity glass-founding furnaces / *V. Ya. Dzyuzer* // Refract. Ind. Ceram. — 2013. — Vol. 54, № 4. — P. 304–306. Дзюзер, В. Я. Электроплавленые AZSогнеупоры для высокопроизводительных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 50-52.

2. *İzmirlioğlu, B.* Glass melting furnace refractories and refractory related defects / *B. İzmirlioğlu, S. Yılmaz //* Journal of Chemical Technology and Metallurgy. — 2015. — Vol. 50, № 4. — P. 404–410.

3. *Dzyuzer, V. Ya.* Use of refractories in the melting tank of a high-production-capacity glass melting furnace / *V. Ya. Dzyuzer* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 59, № 5. — P. 435–440.

Дзюзер, В. Я. Служба огнеупоров в варочном бассейне высокопроизводительной стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2018. — № 9. — С. 3-9.

4. ГОСТ 23053-78. Изделия огнеупорные бадделеитокорундовые для стекловаренных печей. Технические условия.

5. **STANDART JC 493–2015.** Fused cast AZS Refractories for glass furnace: ICS 81.080 Q44. — The general specification of building materials in China.

6. SEFPRO. Products and Services for the Glass Industry : http:// www.ru.sefpro.com.

7. RHI GLAS. Feuerfeste Werkstoffe für die Glasindustrie : http:// www.rhi.com.

8. MOTIM. Fused Cast Refractories Ltd : $\ensuremath{http://www.motim.hu}$

9. ZIRCOR Electrofusion s. a. AZS Fused Cast Refractories : http://www.zircor.com.

10. Luoyang Dayang Refractory: http://www.dyrefractory.com.

11. AO «Подольские огнеупоры» : info@ podolskrefractories.com.

12. **Попов, О. Н.** Производство и применение плавленолитых огнеупоров / О. Н. Попов, П. Т. Рыбалкин, В. А. Соколов, С. Д. Иванов. — М. : Металлургия, 1985. — 256 с.

13. **ASTM C 621-09 (2018).** Standard Test Method for Isothermal Corrosion Resistance of Refractories to Molten Glass.

14. *Walrod, D.* How furnace operation affects AZS glassy phase exudation / *D. Walrod* // Glass Ind. — 1990. — Vol. 71, № 8. — P. 19–27.

15. *Heidrich, R.* Fused cast AZS glassy phase exudation: intrinsic or pathologic property? / *R. Heidrich, A. Gupta* // RHI Bulletin. — 2011. — № 2. — P. 24–28.

16. *Fleischmann, B.* Glassy phase segregation from AZS blocks / *B. Fleischmann* // Glass Science and Technology. — 2005. — Vol. 78, № 6. — P. 295–300.

17. *Canaguier, J.* How to reduce corrosion on fused-cast AZS /*J. Canaguier* // 16th Conference on the Electric Glass Melting. — Prague : Czech Glass Society, 2016. — 36 p.

18. **ASTM C 1223–19.** Standard Test Method for Testing of Glass Exudation from AZS Fusion-Cast Refractories.

19. https://www.diytrade.com/china/pd/9843042/AZS_refractory_Glass_refractory.html.

20. Selkregg, K. Investigation of defects in high-quality glasses / K. Selkregg, A. Gupta // 64th Conference on Glass Problems : Ceramic Engineering and Science Proceedings. -2008. -Vol. 25, No 1. -P. 13-32.

21. *Van Dijk, F. A. G.* Glass defects originating from glass melt/fused cast AZS refractory interaction / *F. A. G. van Dijk.* — Eindhoven : Technische Universitet Eindhoven, 1994. — 188 p.

22. *Simurka, P.* Corrosion of AZS refractories — source of defects in tableware glass / *P. Simurka, J. Kraxner, P. Vrabel, T. Pauco //* 76th Conference on Glass Problems. — 2016 (may). — P. 89–102.

23. *Selkregg, K.* Characterization of glass defects arising in today's evolving glass technologies / *K. Selkregg* // RHI Bulletin. — 2014. — № 2. — P. 19–26.

24. *Walrod, D. A.* Study of the driving force behind AZS glass phase exudation / *D. A. Walrod* // // Proceedings of the 49th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings. — 2008. — Vol. 10, № 3/4. — P. 338–347.

25. **Дзюзер, В. Я.** Проектирование энергоэффективных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий. — М. : Теплотехник, 2009. — 340 с.

26. **Dzyuzer, V. Ya.** Boundary conditions for designing the lining of a glass-founding furnace with innovative parameters to improve technical efficiency / V. Ya. Dzyuzer, V. S. Shvydkii // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56, \mathbb{N} 6. — P. 597–600.

Дзюзер, В. Я. Граничные условия для расчета футеровки стекловаренной печи с инновационными параметрами технической эффективности / В. Я. Дзюзер, В. С. Швыдкий // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С. 9–12.

27. **Бах, Х.** Виды брака в производстве стекла / Х. Бах, Ф. Г. К. Баукке, Р. Брюкнер [и др.]; под ред. Г. Иебсена-Марведеля, Р. Брюкнера; сокр. пер. с нем. Л. Г. Вайбурт [и др.]; под ред. Н. Н. Рохлина. — М.: Стройиздат, 1986. — 648 с.

28. **Озеров, Н. А.** Математическое моделирование высокотемпературной коррозии огнеупоров варочного бассейна стекловаренных печей / Н. А. Озеров, Б. А. Семенов, В. Н. Лункин // Изв. вузов. Проблемы энергетики. — 2010. — № 7/8. — С. 88-93.

29. *Heidrich, R.* REFEL 1616ULX — an ultra-low exudation fused cast product for the super-structure of glass melting furnaces / *R. Heidrich, A. Gupta, S. Postrach, M. Dietrich //* RHI Bulletin. — 2014. — \mathbb{N} 2. — P. 16—17.

30. *Cabodi, I.* ER 2001 SLX — very low exudation AZS product for glass furnace superstructures / *I. Cabodi, M. Gaubil, C. Morand //* Refractories Worldforum. — 2011. — Vol. 3, № 2. — P. 83–86.

Получено 01.04.21 © В. Я. Дзюзер, 2021 г.

Д. т. н. С. Я. Давыдов (🖂), д. т. н. В. Н. Макаров, к. т. н. Н. В. Макаров

ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет», Екатеринбург, Россия

удк 622.691:66.47.75].017:533.6 МОДИФИКАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ И АЭРОДИНАМИКА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ ГОРЯЧИХ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ

Приведены варианты пневмотранспорта с температурными данными материала. Перечислены методы защиты контейнера от теплового нагрева. Разработано разгрузочное устройство грузовых контейнеров трубопроводного транспорта горячих сыпучих материалов. Предложенная система двух интегральных уравнений позволит с достаточной точностью рассчитать требуемое давление сжатого воздуха, геометрические параметры аэродинамических гребней для заданной длины участка разгрузки вращающихся контейнеров и скорости их поступательного движения. Наличие аэродинамических гребней позволяет снизить потери энергии от трения при движении контейнеров по спирали.

Ключевые слова: горячий сыпучий материал, пневмотранспорт, температура материала, сопло для переворота груженых контейнеров.

Технологические переделы (глинозем, агломерат, окатыши, шлак, огарок, клинкер, спек, кокс и др.) имеют высокую начальную температуру — до 1000 °С и выше. Для использования транспорта горячие материалы охлаждают, как правило, непосредственно у печей с тем, чтобы передать на следующий передел, потребителю, на склад или в отвал в охлажденном состоянии. Узлы охлаждения дороги, громоздки и энергоемки. Транспортирование горячих или полуохлажденных материалов позволит отделить узлы охлаждения от агрегата, оснастить их оборудованием для утилизации теплоты или сохранить энтальпию продукта до следующего передела.

По запросу АО «БСК», Башкортостан, была выполнена работа по замене скребкового конвейера на трубопроводный транспорт для перемещения взрывоопасных и пожароопасных горячих сыпучих материалов (кальцинированная сода марки Б) с температурой 160 °C со следующими параметрами: производительность 60 т/ч, дальность подачи 160 м, высота подъема 37 м, плотность материала 2530 кг/м³, насыпная плотность материала 550 кг/м³, угол естественного откоса материала 29–40 град.



По запросу ИнКомЭнергоцветмета выбран вид трубопроводного транспорта для перемещения горячих сыпучих материалов (глинозема) с температурой 400 °C при производительности не менее 25 т/ч и дальности подачи (приведенной) 150 м. В табл. 1 указаны варианты пневмотранспорта с температурными данными материала [1–5]. Из табл. 1 видно, что по условиям производства подходят пневмовинтовые насосы (от пневмотранспорта с камерными питателями заказчик отказался).

Пневмовинтовые насосы были использованы на Березниковском заводе для перемещения горячей соды с температурой 160 °С на расстояние 280 м [3-5]. Пневмотранспорт для подачи

Таблица	1.	Варианты	пневмотранспорта	С	темпе-
ратурнь	IMI	и данными	материала		

Пневмотранспорт	Температура материала, °С	Дальность подачи, м
Вакуумный	300	100
Струйный	150	150
С камерными	150	3500
питателями		
Пневмовинтовые	400	1500
насосы		

колошниковой пыли с температурой 170-250 °С из пылеуловителя в летки домны был применен на Нижнетагильском металлургическом комбинате [4, 5]. В ходе испытаний было установлено, что технические проблемы транспортировки решаются лишь при дозированной подаче пыли в транспортирующий пневмопровод. Из-за пирофорных свойств при использовании конвертерной пыли необходимо соблюдать специальные требования техники безопасности. Необходимым условием является продувание установки азотом сразу после включения и за 1 сут до повторного пуска (табл. 2).

Для обжигового отделения завода по производству легкого заполнителя Норильского ГМК от холодильника обжигового агрегата до бункеров готовой продукции был разработан вакуумный транспорт азерита с температурой до 100 °C [4, 5]. При температуре до 400 °C могут работать пневмовинтовые насосы (http://www. metaltek.ru/files/pneumotransport.pdf) [4, 5]. Известные вакуумные системы могут применяться для пневмотранспорта разных материалов на расстояние до 100 м с концентрацией пыли до 40 кг/кг и температурой до 300 °С. Производительность вакуумных систем может достигать 50 м³/ч. Удельный расход электроэнергии обычно составляет от 3 до 12 кВт на 1 т транспортируемого материала [4, 5]. Преимущества вакуумной системы — малые габариты приемных устройств и простота обслуживания, недостатки — высокий удельный расход электроэнергии при работе вакуум-насосов и потери тепловой энергии при работе паровых эжекторов, имеющих обычно невысокую эффективность.

При разработке схем контейнерного трубопроводного транспорта необходимо учитывать специфику того пирогидрометаллургического процесса, куда направляются горячие грузы. Например, для плавильных процессов желательно сохранить максимально возможный тепловой потенциал, аккумулируемый материалом на стадии подготовки (обжиг, агломерация). Для исключения из технологических схем процесса охлаждения горячих сыпучих материалов и экономии энергии на их нагрев предусмотрена тепловая защита контейнеров [4, 5].

Футеровку из шамотного бетона на жидком стекле рекомендуется применять для тепловой защиты стенок контейнеров при транспортировании горячих материалов с температурой 700-800 °С. Периклазохромитовую массу используют до температуры 1300 °С. Как правило, температура горячего материала не превышает 800 °С. В этих условиях шамотная масса предпочтительнее благодаря пониженной на 50-60 % теплопроводности и на 25 % плотности.

Значения коэффициентов контактного теплообмена между слоем материала (например, агломератом) с температурой до 1300 °С и стальными поверхностями приведены ниже [6]:

Температура слоя						
материала, °С	300	500	700	900	1100	1300
Коэффициент тепло-						
обмена, Вт/(м²·К)	124	188	272	381	517	694

Наиболее предпочтительным является вариант, когда на внутреннюю поверхность грузо-

	Колошниковая пыль					
Показатели	из электро-	из теплообмен-				
	фильтра	ника				
Насыпная плотность	500-1500	2500-3000				
пыли, кг/м ³						
Крупность частиц, мкм	>1 (90 %)	60-80				
Температура пыли, °С	300	450				
Количество пыли, кг/ч	360	240				
Дальность транспорти-	120	60				
рования, м						

Таблица 2. Параметры установок пневмотран-

спорта фирмы Klockner Stahltechnik, Германия

вой емкости 4 (рис. 1) контейнера настилают волокнистую плиту 2 (табл. 3) из каолиновой ваты МКРП-300. Для предохранения от механического разрушения теплоизоляционную плиту 2 укрывают листом 3 (отбойным щитом) из жаропрочной стали. В табл. 3 приведены параметры контейнеров с тепловой защитой в зависимости от диаметра трубопровода.

В качестве теплоизоляции контейнера принята волокнистая плита из каолиновой ваты. Температура $t_{c\tau}$ °С, наружной поверхности стенки контейнера определяется из следующей зависимости:

$$t_{\rm ct} = \frac{C_{\rm m} \rho_{\rm m} \left(t_{\rm r} - \bar{t}_1\right) D_1^2}{4 \alpha_{\rm BH} \tau_0 D_2} + t_{\rm okp},$$

где *C*_м — средняя теплоемкость материала, Дж/(кг·К); ρ_н — насыпная плотность груза, кг/м³;



Рис. 1. Контейнер с теплоизоляцией: 1— трубопровод; 2— теплоизоляционная плита; 3— отбойный щит; 4 грузовая емкость; 5— винтообразный копир

Таблица 3.	Параметры	контейнеров	С	тепловой
защитой				

Диаметр трубопро- вода, мм	Внешний диаметр контейне- ра, мм	Масса контей- нера, кг	Длина контей- нера, мм	Площадь поперечного сечения груза, м ²
630	480	154	1,2	0,123
820	630	321	1,8	0,208
1020	720	372	2,1	0,222
1220	820	803	2,4	0,461

 $t_{\rm r}$ — температура груза, загруженного в контейнер, °C; \bar{t}_1 — среднемассовая температура груза, °C; D_1 и D_2 — внутренний и наружный диаметр контейнера м; $\alpha_{\rm BH}$ — коэффициент теплообмена между поверхностью контейнера и окружающим воздухом, BT/(м²·K); τ_0 — время движения контейнера в трубопроводе, с; $t_{\rm okp}$ — температура окружающей среды, °C.

Для работы при температуре 287 °С контейнер можно выполнить из обычной углеродистой стали.

Разгрузочное устройство грузовых контейнеров трубопроводного транспорта [7] содержит транспортный трубопровод 1 (рис. 2) с участком разгрузки 2 контейнеров 3. Подвод сжатого воздуха по патрубку 4 предназначен для движения контейнеров 3 по трубопроводу 1. Сопло 5 для переворота груженых контейнеров 3 вокруг оси трубопровода 1 смонтировано на разгрузочном участке 2. Монтированные на контейнерах 3 винтообразные копиры 6 снабжены перпендикулярно прикрепленными аэродинамическими гребнями 7. Сопло 5 подачи сжатого воздуха на участке разгрузки 2 направлено перпендикулярно аэродинамическим гребням 7, закрепленным на корпусе контейнера, причем сопло 5 и патрубок 4 подвода сжатого воздуха объединены обводным путепроводом 8 для сообщения их полостей.

Контейнеры 3 под действием сжатого воздуха, подаваемого по патрубку 4, перемещаются по трубопроводу 1 до разгрузочного участка 2. На разгрузочном участке 2 контейнеры 3 двигаются в состыкованном положении друг к другу. В результате поочередного прохода потока сжатого воздуха через сопло 5 к аэродинамическим гребням 7 происходит поворот грузовых емкостей контейнеров до разгрузочного и далее до исходного транспортного положения. Разворот контейнеров 3 до разгрузочного положения и обратно происходит путем силового воздействия струи сжатого воздуха из сопла 5



Рис. 2. Схема движения контейнеров через разгрузочный участок (*a*) и контейнер на участке разгрузки (б)

перпендикулярно аэродинамическим гребням, которые прикреплены на винтообразных копирах 6. Подвод сжатого воздуха на сопло 5 обеспечивается за счет наличия обводного путепровода 8, объединяющего полости патрубка 4 подачи сжатого воздуха и полости сопла 5. При этом сопло 5 имеет возможность передвигаться по вертикали при продвижении колесных опор 9 контейнеров 3. Скорость v, м/с, движения контейнеров с учетом потерь сыпучего материала при разгрузке [4–8]:

$v = 180L/[\pi(\alpha/\omega + 57, 3t)],$

где *L* — длина участка разгрузки вращающихся контейнеров, м; α — угол поворота контейнеров по спирали в момент его полной разгрузки при максимальной угловой скорости ω составляет 198,3 град; ω — угловая скорость вращения контейнеров при разгрузке, рад/с; *t* — время разгрузки контейнеров, с.

При разгрузке каждого груженого контейнера потоком сжатого воздуха необходимо учитывать силовое воздействие его струи на преодоление сил сопротивления вращения в цапфах опор. Проблемой известных решений является то, что механическое взаимодействие упорного устройства контейнеров для их разворота вокруг оси с винтообразным копиром на транспортном трубопроводе усложняет конструктивное исполнение самих контейнеров, не дает возможность уменьшить длину участка разгрузки и возврата контейнеров в исходное транспортное положение и уменьшает надежность работы всего трубопроводного транспорта. Трение при взаимодействии упорного устройства контейнеров с винтообразным копиром на транспортном трубопроводе требует значительных энергозатрат.

Технический результат разработки — увеличение надежности работы разгрузочного участка трубопроводного транспорта, уменьшение скорости разгрузки контейнеров и энергозатрат при развороте загруженных контейнеров по винтовой линии вокруг оси транспортного трубопровода.

Для построения математической модели динамики вращательного движения контейнеров при разгрузке приняты следующие допущения:

 скорость движения контейнеров при их разгрузке: v = const;

- момент инерции J(t) контейнеров при разгрузке изменяется пропорционально угловой скорости их вращения: $J(t) = J_0 - k_i \omega(t)$, где J_0 момент инерции контейнера с полной загрузкой, кг·м²; k_i — коэффициент пропорциональности, кг·м²·с⁻¹;

момент аэродинамической силы от действия сжатого воздуха M₀ вращающегося контейнера — постоянная величина на отрезке времени Δt₁ = t₁ - t₀, при котором угловая скорость

12

вращения контейнера достигает максимальной величины (t_1 и t_0 — время достижения максимальной скорости вращения контейнеров и начала вращения, с);

– момент аэродинамической силы от действия сжатого воздуха M_1 на отрезке времени $\Delta t_2 = t_2 - t_1$ равен нулю, при этом в момент времени $t_2\omega = 0$;

- момент трения (сопротивления) от вращательного движения контейнеров $M_{\rm тр}$, Н·м, пропорционален его массе, т. е. угловой скорости вращения:

$$M_{\rm Tp}(t) = M_{\rm Tp}^0 - k_{\rm Tp} \cdot \omega \cdot (t), \qquad (1)$$

где $k_{\rm rp}$ — коэффициент пропорциональности, кг·м²·C⁻¹.

С учетом принятых допущений выражение для угловой скорости и ускорения вращения контейнеров примет вид:

$$\omega t = \frac{1,1\pi\nu}{L - 0,32t\nu},\tag{2}$$

$$\frac{d}{dt}(t) = \frac{0,35\,v^2}{(L-0,32tv)^2}.$$
(3)

Используя модифицированное уравнение Мещерского [1] применительно к вращательному движению контейнера переменной массы (момента инерции), с учетом выражений (1)–(3) получим систему двух интегральных уравнений динамики движения контейнера по спирали Архимеда:

$$\frac{d}{dt}\left(J(t)\cdot\omega\right) = M_0(t) - M_{\rm TP}(t) = M_a,\tag{4}$$

$$\frac{dJ(t)}{dt}\omega - J(t) - \frac{d\omega}{dt} = M_0(t) - M_{\rm rp}(t), \tag{5}$$

$$\begin{bmatrix} 0.35J_0\pi v^2 \int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{(vt_1 - 0.32vt)^2} - 0.76k_i\pi^2 v^3 \int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{(vt_1 - 0.32vt)^3} = \\ = M_0 t_1 - 1.1k_{\rm rp}\pi v \int_{t_0}^{t_1} \frac{dt}{vt_1 - 0.32vt}, \tag{6}$$

$$\begin{cases} 0,35J_0\pi v^2 \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{(vt_2 - 0,32vt)^2} - 0,76k_1\pi^2 v^3 \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{(vt_2 - 0,32vt)^3} = \\ = -1,1k_{\rm rp}\pi v \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{vt_2 - 0,32vt}, \end{cases}$$

при этом $L = L_1 + L_2 = v(\Delta t_1 + \Delta t_2)$, где L_1 и L_2 — длина участков разгрузки, соответствующих времени t_1 и t_2 , м; $t_0 = \varphi_0 = 0$; $t_1 \rightarrow \omega_{\max}$, $t_2 \rightarrow \varphi_2 =$ = 1,1 π , где φ_0 — угол, определяющий положение контейнера в начальный момент времени t_0 ; φ_2 — угол, определяющий положение контейнера в момент времени t_2 .

Систему двух интегральных уравнений (6) решают путем замены интегралов интегральной суммой по сетке (t_i) , i = 0, 1, 2, 3, ..., n, где n количество ячеек в сетке в интервале времени от t_0 до t_2 [9]. Система уравнений (6) показывает, что наиболее рациональны с позиции кинематики и динамики движения по спирали с постоянной поступательной скоростью соотношения: $\Delta t_1 = \Delta t_2, M_0 = 2M_{\rm Tp}^0$ [10]. Для достижения максимального момента M_0 при заданном давлении сжатого воздуха P_0 необходимо использовать меридиональные лопатки, выполненные по радиусу *r*, высотой $h_n = 2r$ [11].

Плавное вращение контейнеров достигается при выполнении соотношений

$$h_{\pi} = 2r = 2R_{\kappa} \cdot \sin\varphi_t, \tag{7}$$

где R_{κ} — радиус контейнера, м; φ_t — центральный угол сегмента дуги окружности радиусом r, по которому выполнены аэродинамические гребни.

При условии $h_{\rm c} = h_{\pi}$

$$M_0 = k_c (R_\kappa + r) h_\pi b_c P_c, \qquad (8)$$

где h_c и b_c — высота и ширина сопла, м; k_c — коэффициент преобразования полного давления сжатого воздуха в динамическое давление на аэродинамические лопатки контейнера; P_c полное давление сжатого воздуха на выходе из сопла, Па.

На рис. З показана зависимость относительной длины участка разгрузки вращающегося контейнера $\bar{L} = \frac{L_1}{L_0}$ от относительного момента давления сжатого $\bar{M}_a = \frac{M_a}{M_c}$.



Рис. 3. График зависимости относительной длины \bar{L} участка разгрузки контейнеров от относительного момента \bar{M}_a аэродинамических сил

Видно, что по мере увеличения давления сжатого воздуха за счет аэродинамических сил, действующих на меридиональные лопатки, длина участка разгрузки контейнеров уменьшается по экспоненте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Система двух интегральных уравнений позволяет с достаточной точностью рассчитать требуемое давление сжатого воздуха, геометрические параметры аэродинамических гребней для заданной длины участка разгрузки вращающихся контейнеров и скорости их поступательного движения, а наличие аэродинамических гребней — снизить потери энергии от трения при движении контейнеров по спирали.

Библиографический список

1. *Малевич, И. П.* Транспортировка и складирование порошкообразных строительных материалов / И. П. Малевич, В. С. Серяков, А. В. Мишин. — М. : Стройиздат, 1984. — 184 с.

2. Давыдов, С. Я. Результаты обследования схемы пневмотранспорта известковой пыли, содержащей наночастицы, в ОАО «Серовский завод ферросплавов» / С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев, В. С. Кийко, В. Н. Корюков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 11. — С. 17-22.

3. **Давыдов, С. Я.** Проблемы использования пневмовинтовых насосов для перемещения насыпных грузов / С. Я. Давыдов, К. П. Косарев, Н. Г. Валиев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 139–144.

4. **Давыдов, С. Я.** Энергосберегающее оборудование для транспортировки сыпучих материалов. Исследование, разработка, производство / С. Я. Давыдов. — Екатеринбург : ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2007. — 317 с.

5. **Давыдов**, *С. Я.* Энергосберегающее оборудование пневматического транспорта вчера, сегодня, завтра: теория, расчет, исследования, производство / *С. Я. Давыдов*, *А. Н. Семин.* — М. : Кадровый резерв, 2016. — 472 с.

6. **Давыдов, С. Я.** Межагрегатное перемещение сыпучих грузов в горячем состоянии / С. Я. Давыдов, И. Д. Кащеев, А. Е. Замураев, Е. В. Мастерова // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 16-19.

7. Заявка 2020108092 Российская Федерация. Разгрузочное устройство грузовых контейнеров трубопроводного транспорта / Давыдов С. Я., Кожушко Г. Г. ; заявитель ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет» ; заявл. 25.02.2020.

8. **Давыдов, С. Я.** Экспериментальные исследования процесса разгрузки сыпучего материала из вращающегося контейнера контейнерного пневмотранспорта / С. Я. Давыдов, Г. Г. Кожушко, С. Н. Сычев // Новые огнеупоры. — 2011. — № 2. — С. 9–14.

9. *Смирнов, В. И.* Курс высшей математики. Т. 4. Ч. 1 /*В. И. Смирнов.* — М. : Наука, 1974. — 336 с.

10. **Лойцянский, Л. Г.** Механика жидкости и газа : уч. для вузов. — 7-е изд., испр. / *Л. Г. Лойцянский.* — М. : Дрофа, 2003. — 840 с.

11. **Макаров, В. Н.** Эффективная локализация взрывов угольной пыли с использованием гидровихревой коагуляции / В. Н. Макаров, Н. П. Косарев, Н. В. Макаров [и др.] // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. — 2018. — Т. 18, № 2. — С. 178-189.

Получено 17.11.20 © С. Я. Давыдов, В. Н. Макаров, Н. В. Макаров, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ





23–25 июня 2021 г.

Париж, Франция

www.setcor.org

14

К. т. н. А. В. Матюхина, к. т. н. В. И. Матюхин (🖾), Н. В. Яшманова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 662.998-4 ОСНОВЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ ПЕЧИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ НА КОНВЕЙЕРНОМ ГОРИЗОНТАЛЬНОМ СУШИЛЕ

Конструктивные особенности теплового агрегата для получения формованных теплоизоляционных материалов и их технологические параметры должны находиться в полном соответствии со свойствами исходных материалов и определяются производственной программой предприятия. На основании особенностей формирования газодинамики движения газов определены конструктивные параметры тепловой камеры: габариты, форма внутренней поверхности, наличие продольных и поперечных уплотнений, протяженность и параметры тепловой обработки. Предложена методика теплового расчета, включающая раздельное рассмотрение условий нагрева минераловатного ковра в тепловой камере и формирования потока теплоносителя в топке.

Ключевые слова: печь полимеризации, рециркуляция газов, тепловой расчет, тепловая эффективность.

Завершающим этапом производства промышленной волокнистой теплоизоляции является стадия тепловой обработки слоя сырых минераловатных изделий, в состав которых входит минеральное волокно с равномерно размещенным по его поверхности слоем водного раствора фенолформальдегидной смолы, на горизонтальном конвейерном сушиле (печь полимеризации). Количество жидкого связующего в зависимости от вида изделий колеблется от 5 до 60 % [1]. Конструктивные особенности и технологические параметры работы этого теплового агрегата должны в полной мере обеспечить физико-химические преобразования в структуре минераловатных изделий на стадии сушки исходного слоя и отверждения связующего.

Сформированный методом прессования слой стеклянных волокон с размещенной в нем тонкораспыленной органической связкой в напряженном состоянии, вызванном их односторонней деформацией до заданной плотности, поступает в рабочее пространство тепловых камер [2]. Тепловая обработка сформированных изделий производится горячим продувом или прососом теплоносителей (250-300 °C) в поперечном направлении движению транспор-

> ⊠ В. И. Матюхин E-mail: matyhin53@mail.ru

тера. При тепловой обработке слой волокнистых материалов подвергается обезвоживанию, происходит отверждение жидкого связующего при развитии в нем реакций поликонденсации и упрочнение твердого остатка с формированием прочного минераловатного ковра. Слоевой режим обезвоживания волокнистых материалов методом продува-прососа теплоносителя сопровождается возникновением в слое зоны переувлажнения [3], которая замедляет процессы влагоудаления и снижает прочностные свойства минераловатного ковра. Одним из эффективных мероприятий для улучшения технико-экономических показателей работы теплового агрегата является интенсификация тепломассообменных процессов на стадии предварительного подогрева исходных материалов. Особенно актуальна эта задача при тепловой обработке высоковлажных материалов с использованием гидромассы [4]. Как показывает практика промышленного производства таких материалов, реализация предварительной тепловой обработки сырого минераловатного слоя может быть осуществлена в отдельном агрегате типа камеры вакуумирования с использованием тепла отводимых из тепловых камер газов или горячего теплоносителя. Другим источником дополнительного тепла в слое может выступать физическая теплота предварительного подогрева колосников конвейера, доля которого в общем тепловом балансе печи полимеризации может достигать 25-30 % [5].

Для обеспечения равномерности распределения жидкого связующего и продуктов его тепловой обработки по высоте слоя обязательной процедурой после периода его первоначального нагрева является реверс направления подачи в слой теплоносителя [6].

Конструктивные особенности теплового агрегата для получения формованных теплоизоляционных материалов и их технологические параметры должны находиться в полном соответствии со свойствами исходных материалов [7]. Поэтому первоначальным этапом при проектировании печи полимеризации должны быть установление производственной программы по выпуску готовых изделий и оценка их свойств. Для этого необходимы данные о характеристике используемого сырья и требуемых показателях свойств получаемых минеральных волокон, способе введения в минераловатный ковер связуюшего для установления влажности исходных материалов и его распределении, характеристике конечной продукции (размер, плотность, прочность и др.). Исходя из этих данных устанавливаются технологические параметры их тепловой обработки (температура, длительность тепловой обработки, условия фильтрации газов).

Выбирая габаритные размеры тепловых камер, необходимо основываться на особенностях развития основных технологических операций, которые устанавливаются на основе опыта эксплуатации аналогичных агрегатов или расчета. Исходя из закономерностей развития струйного движения теплоносителя в рабочем пространстве тепловой камеры, высоту рабочего пространства следует ограничивать 2,0-2,5 м, а длину 5,0-6,0 м. Ее ширина определяется исходя из требуемой производительности технологической линии с учетом возможностей сетчатого конвейера и ограничивается динамическими свойствами используемых для нагрева газовых струй не более 2,0 метра [7]. В соответствии с установленным характером изменения конструкции подводящего и отводящего патрубков конструкция тепловой камеры [8] должна претерпеть ряд модернизаций (рис. 1). При боковой подаче теплоносителя в верхней части камеры от ввода основного потока следует установить наклонную пластину, соединяющую верх рабочего пространства с его нижней частью на выходе из камеры. Место установки пластины выбирают исходя из удобства размещения. Кроме того, в поперечном сечении камеры также следует установить наклонную пластину, соединяющую боковую сторону ввода теплоносителя с нижней образующей противоположной стороной камеры. Эти изменения могут влиять на внешнюю форму корпуса печи полимеризации. В нижней части камеры следует выполнить зеркальное изменение сечения рабочего пространства: наклонную пластину установить от начала выходного патрубка к началу камеры по ее длине, а также в поперечном направлении со стороны ввода теплоносителя к верхней образующей нижней части камеры. Такое изменение формы рабочего пространства позволит существенно снизить неравномерность распределения газового потока и интенсифицировать тепломассообменные процессы в слое минераловатных изделий, а следовательно, увеличить производительность агрегата.

Результаты исследований температурного поля в слое минераловатных изделий до и после реконструкции показаны на рис. 2.

Экспериментальные данные температурного зондирования слоя гидромассы в четырехкамерной печи при продуве теплоносителя [9] позволяют отметить, что перепад температур по ширине ковра по мере его перемещения на протяжении первых 16 м (камеры 1-3) до реконструкции возрастал до 80 °С. После реверса теплоносителя максимальную температуру по ширине ковра имеет часть слоя, расположенная ближе к месту ввода теплоносителя. После реконструкции условия тепловой обработки изделий существенно выравниваются. При этом минимальный перепад температур по ширине ковра не превышает 5-7 °С/м. При этом максимальная степень неравномерности температурного поля, оцениваемая по изменению средней температуры материалов, составила до реконструкции 122 %, после — 5-7 %.

Проведенные технические мероприятия по выравниванию тепловых условий нагрева минераловатного слоя позволили обеспечить по-



Рис. 1. Схема реконструкции внутренней части тепловой камеры: 1 — тепловая камера; 2 — входной патрубок; 3 — выходной патрубок; 4 — продольная пластина; 5 — поперечная пластина

вышение производительности всей технологической линии на 5-6 % и снизить количество брака на 3-4 %.

Температурный режим тепловой обработки минераловатных изделий наиболее целесообразно организовывать по циркуляционной схеме [8] с подачей теплоносителя в первой камере снизу вверх и последующим реверсом потока газов во второй камере. Необходимость реверса теплоносителя в последующих тепловых камерах определяется исходя из начальной влажности минераловатного ковра и требуемой производительности технологической линии.

В работе [8] было показано, что наиболее эффективной схемой движения газов в печи полимеризации является циркуляция теплоносителя в системе тепловая камера - отдельная топка. При этом в подающей части тепловой камеры создается давление, величина которого будет определяться состоянием газоотводящей части агрегата. Наиболее целесообразным следует считать расположение подводящего патрубка в удаленной от входа части рабочего пространства для реализации режима противотока, обеспечивающего повышенную эффективность теплообмена [10] (рис. 3). Для уменьшения величины подсосов холодного воздуха из атмосферы удаление отработанных газов следует осуществлять рассредоточенно через несколько патрубков 6. Основной поток рециркулята отбирается из тепловой камеры через патрубок, располагаемый на противоположной стороне ковра ближе к входу нагреваемых изделий. Геометрические размеры газопроводов выбираются исходя из максимально возможных значений скоростей движения газов по ним 10-15 м/с.

Отбор избыточного количества газов из рабочего пространства необходимо организовывать через отдельные входные и выходные тамбуры 8, устанавливаемые в начале и конце печи полимеризации, с целью снижения подсосов холодного воздуха из атмосферы. В промежуточных камерах многокамерных печей сброс газов осуществляется по отдельному патрубку через регулировочный шибер.

Для предотвращения перетока теплоносителя между камерами и утечек его из рабочего пространства наиболее целесообразным является установка продольных и поперечных уплотнений [11]. Требуемые температуры исходного теплоносителя обеспечиваются факельным сжиганием внешнего топлива в отдельных топках 3 с последующим разбавлением продуктов сгорания рециркулятом, поступающим из тепловой камеры. В целях экономии топлива в качестве потока исходного теплоносителя используют отходящие газы других высокотемпературных технологических агрегатов.

Количество необходимых тепловых камер определяется кинетикой сушки изделий [3] и



Рис. 2. Изменение температурного поля минераловатного ковра до (*a*) и после (*б*) реконструкции: 1 — слева по ходу движения ковра; 2 — по центру; 3 — справа



Рис. З. Рациональная схема газопотоков в камере тепловой обработки волокнистых материалов: 1 — тепловая камера; 2 — отделительные тамбуры; 3 — топка; 4 циркуляционный вентилятор; 5 — горелка; 6 — патрубок подвода теплоносителя; 7 — патрубок отвода циркулята; 8 — сброс избыточного газа; 9 — сбросной вентилятор

уровнем требуемой производительности. При этом их размеры должны обеспечивать завершенность процессов влагоудаления из продуваемого слоя, процессов поликонденсации органической связки с формированием твердого остатка, упрочнения его с формированием минераловатного слоя требуемой прочности и охлаждения ковра до температуры не выше 50 °C. Реверс воздуха в зоне охлаждения не требуется.

Интенсивность удаления влаги из слоя зависит от плотности нагреваемых материалов и определяется уровнем температуры и влажности используемого теплоносителя, а также скоростью его фильтрации [12]. Высокая температура фильтруемых газов способствует ускорению процессов обезвоживания нагреваемых изделий практически во всем допустимом диапазоне его изменения вплоть до 300 °С. Однако степень влияния этого параметра на сушку изделий различной плотности и влажности неодинакова. Увеличение температуры теплоносителя на низкоплотных изделиях до 205-255 °C, а на высокоплотных (более 125 кг/м³) до 275-280 °C способствует возрастанию скорости их обезвоживания. При более высокой температуре газов средняя скорость удаления влаги минераловатных изделий снижается в связи с ускорением процесса формирования зоны переувлажнения. Следует также отметить, что максимальный уровень тепловой обработки необходимо ограничивать в связи с особенностями развития реакции поликонденсации связки, сопровождающейся выделением избыточной влаги [13], термическое удаление которой сопровождается разупрочнением уже затвердевшего связующего в районе температур выше 160-170 °С. Поэтому максимальный температурный уровень разогрева изделий в тепловых камерах следует ограничивать.

Вторым важным параметром, определяющим тепловую обработку минераловатных изделий, следует считать скорость фильтрации газов через нагреваемый ковер. Низкотемпературный характер протекания основных физикохимических преобразований в слое определяет преимущественно конвективный характер теплопередачи от газов к материалам. Скорость фильтрации теплоносителя в тепловой камере должна приближаться к максимальному значению. В соответствии с кинетикой слоевой сушки минераловатных изделий скорость движения газов через слой минераловатных изделий при перекрестной схеме ограничивается величиной порядка 0,62-0,65 м/с. Превышение указанного уровня скоростей приводит к ускорению формирования в изделиях зоны переувлажнения, возрастанию гидравлического сопротивления слоя

Сравнительные расчетные показатели работы трехкамерных печей полимеризации

Потгородани	Вид печи полимеризации		
ПОКАЗАТЕЛИ	прямоточная	противоточная	
Общий расход топлива,	655	62,5	
кг усл. т			
Общий массовый поток	69400	31500	
на печи, кг/ч			
Количество сбрасывае-	67600	1350	
мых газов, кг/ч			
Общий тепловой КПД	5,32	44,74	
агрегата, %			
Удельный расход тепла,	408	49	
кВт/м ³			
Общее давление газов, Па:			
на входе в тепловую	2012	1700	
камеру			
на выходе из тепловой	3018	1700	
камеры			

и увеличению общего времени влагоудаления из него.

Требование обеспечения рациональных значений скоростей фильтрации 0,62-0,65 м/с предполагают выбор типа циркуляционного вентилятора Д-11,5, Д-13,5 или их аналогов. Для конкретизации выбора типа этого аппарата следует производить расчет гидравлического сопротивления всей газовой сети.

Основные конструктивные параметры печи полимеризации должны определяться на основании их теплового расчета. Методически его следует производить, рассматривая каждую тепловую камеру как отдельный тепловой агрегат, состоящий из ее рабочего пространства и топки, соединенных посредством газоходов, по которым двигается теплоноситель при помощи циркуляционного вентилятора. По расчету теплового баланса тепловой камеры первоначально определяется температура сбрасываемых газов, а по данным теплового баланса отдельной топки устанавливают общий расход топлива на отопление тепловой камеры.

Используя разработанную методику [14], устанавливают основные конструктивные и технологические параметры теплового агрегата и его газоходов.

Результаты расчетов, выполненных в соответствии с изложенной методикой, позволяют более обоснованно выбрать конструкцию теплового агрегата. В таблице приведены сравнительные показатели работы прямоточной и противоточной печи полимеризации при тепловой обработке минераловатной плиты плотностью 125 кг/м³ в количестве около 2000 кг/ч.

При использовании циркуляционной печи общий расход топлива на тепловую обработку примерно в 10,5 раза меньше чем при прямоточной схеме. Общие массовые потоки, движущиеся в печи примерно в 2,2 раза меньше, а количество сбрасываемых газов на станцию нейтрализации или дожига примерно в 50,1 раза меньше, чем в прямоточной печи, что улучшает энергоиспользование в процессе тепловой обработки, снижает объем экологических выбросов в атмосферу и позволяет изменять производительность технологической линии в пределах 25–30 %.

Тепловой КПД агрегата с циркуляционной схемой движения газов в 8,4 раза выше, а удельный расход тепла на получение 1 м³ оказывается ниже в 8,33 раза, чем в прямоточной. Общее давление циркулирующих вентиляторов должно составить не менее 1700 Па, что на 18 % меньше давления подающего вентилятора при прямоточной схеме и на 78 % меньше отводящего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для проектирования новых тепловых агрегатов для тепловой обработки минераловатных из-

18

делий или реконструкции существующих конструкций целесообразно использовать печь полимеризации проходного типа с циркуляцией газов в каждой камере в отдельности и сбросом излишков через отдельные тамбуры на входе минераловатного ковра и его выходе либо непосредственно в атмосферу с помощью трубы, либо на станцию нейтрализации или дожига.

Библиографический список

1. *Спирин, Ю. Л.* Справочник по производству теплоизоляционных материалов / сост. Л. М. Бутт, В. Василяускас, Ю. Вайтус [и др.]; под ред. Ю. Л. Спирина. — М.: Стройиздат, 1945. — 432 с.

2. **Новицкис, И. П.** Исследования вопросов формирования минераловатного ковра / И. П. Новицкис, А. Ю. Скринская // Сб. трудов «Технология производства теплоизоляционных, акустических и других эффективных строительных материалов» — Вильнюс : ВНИИтеплоизоляция. — 1976. — Вып. 9. — С. 83-90.

3. *Телегин, А. С.* Тепломассоперенос : уч. для вузов / *А. С. Телегин, В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко* ; под ред. Ю. Г. Ярошенко ; 2-е изд, перераб. и доп. — М. : Академкнига, 2002. — 455 с.

4. *Горлов, Ю. П.* Технология теплоизоляционных материалов : уч. для вузов / *Ю. П. Горлов, А. П. Меркин, А. А. Усенко.* — М. : Стройиздат, 1980. — 399 с.

5. **Вайцюнас, Г. Ю.** Энергетические расходы при тепловой обработке минераловатных изделий / Г. Ю. Вайцюнас, К. Я. Пауленис, А. Т. Шак // Сб. трудов «Технология производства теплоизоляционных, акустических и других эффективных строительных материалов». — Вильнюс : ВНИИтеплоизоляция, 1987. — С. 3-19.

6. **Паулионис, К. Я.** Исследования камер тепловой обработки при производстве минераловатных изделий / К. Я. Пауленис, А. Ю. Скринска, Ю. С. Эйдукявичус [и др.] // Сб. трудов «Технология производства теплоизоляционных, акустических и других эффективных строительных материалов». — Вильнюс : ВНИИтеплоизоляция, 1976. — Вып. 9. — С. 91–102. 7. *Matyukhina, A. V.* Choice and substantiation of furnace construction for heat treatment of moulded fiber objects / A. V. Matyukhina, I. D. Kashcheev, V. I. Matyukhina // Refract. Ind. Ceram. — Vol. 50, № 3. — Article № 208.

Матюхина, А. В. Выбор и обоснование конструкции печи для тепловой обработки формованных волокнистых изделий / А. В. Матюхинаа, И. Д. Кащеев, В. И. Матюхин // Новые огнеупоры. — 2009. — № 5. — С. 48-52.

8. **Матюхин, В. И.** Снижение материальных и тепловых потерь при производстве минерального расплава / В. И. Матюхин, И. С. Берсенев, А. В. Матюхина // Новые огнеупоры. — 2007. — № 3. — С. 12–14.

9. **Матюхин, В. И.** Особенности тепловой работы многокамерной печи полимеризации минераловатных изделий / В. И. Матюхин, И. Д. Кащеев, А. В. Матюхина, Э. Г. Кох // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2010. — № 2. — С. 40-44.

10. **Ярошенко, Ю. Г.** Теплофизические основы тепловой работы металлургических печей и агрегатов : уч. пособие / Ю. Г. Ярошенко, В. С. Швыдкий, Н. А. Спирин [и др.]. — Екатеринбург : АМК «День РА», 2019. — 464 с.

11. **Жилкин, В. П.** Производство агломерата. Технология, оборудование, автоматизация / В. П. Жилкин, Д. Н. Доронин ; под общ. ред. Г. А. Шалаева. — Екатеринбург : Уральский центр ПР и рекламы, 2004. — 292 с.

12. **Матюхин, В. И.** Исследование особенностей слоевой сушки минераловатных изделий / В. И. Матюхин, А. В. Матюхина, И. Д. Кащеев, Е. В. Трапезникова // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2010. — № 4. — С. 50-53.

13. **Харлампович, Г. Д.** Фенолы / Г. Д. Харлампович, Ю. В. Чуркин. — М. : Химия, 1974. — 376 с.

14. **Матюхин, В. И.** Обоснование изменений конструкции тепловой камеры печи полимеризации для тепловой обработки формованных волокнистых изделий / В. И. Матюхин, И. Д. Кащеев, А. В. Матюхина // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2011. — № 2. — С. 42–46.

> Получено 11.03.21 © А. В. Матюхина, В. И. Матюхин, Н. В. Яшманова, 2021 г.



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

К. т. н. **И. Б. Опарина** (🖂), чл.-корр. РАН **А. Г. Колмаков**

ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН», Москва, Россия

^{удк 666.3-1:661.862.22} МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ (Обзорная статья)

Проведен анализ основных методов получения прозрачной поликристаллической керамики из Al₂O₃: горячего прессования, горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания (SPS). В качестве исходного материала для получения прозрачного поликристаллического Al₂O₃ используется порошок α-Al₂O₃ высокой чистоты с нано- или субмикронным размером частиц и узким распределением по размерам. Наилучшие оптические и механические результаты могут быть получены методом многоступенчатого спекания с завершающей стадией горячего изостатического прессования. Кроме того, качество Al₂O₃-керамики улучшают спекающие добавки MgO, Y₂O₃, La₂O₃, ZrO₂.

Ключевые слова: коэффициент пропускания, горячее изостатическое прессование, твердофазное спекание, искровое плазменное спекание, прозрачность, поликристаллическая керамика.

введение

Коптическим материалам принято относить однородные материалы, прозрачные для электромагнитных волн спектрального диапазона ультрафиолетового (до 380 нм), видимого (380–780 нм) и инфракрасного (780–2000 нм) излучений: монокристаллы, стекла, поликристаллы (прозрачные керамические материалы), полимерное органическое стекло и т. д. Наибольшее распространение из них получили стекла, но в настоящее время большой интерес вызывает прозрачная поликристаллическая керамика, в первую очередь оксидная [1].

Оксидная керамика характеризуется высокой прочностью, термостойкостью, жаропрочностью, регулируемыми показателями плотности, тепло- и электропроводности, обладает уникальными технологическими и эксплуатационными свойствами. Различный компонентный состав: Al₂O₃, Y₂O₃, ZrO₂, Y₃Al₅O₁₂, MgAl₂O₄ позволяет создавать материалы с исключительным набором характеристик. Из видов оксидной керамики наиболее изученной и доступной для получения является керамика из Al₂O₃.

Цель данного обзора — систематизация и обобщение существующих методик, применяе-

⊠ И. Б. Опарина E-mail: ibo@bk.ru, ioparina@imet.ac.ru мых для получения прозрачной поликристаллической керамики из Al₂O₃.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ АІ₂О₃-КЕРАМИКИ

С получением в 1960 г. поликристаллического прозрачного оксида алюминия [2] и изучением его оптических и механических свойств проявилось много областей его использования. В настоящее время Al₂O₃ является основным материалом керамики для высокотемпературных применений в ближней и средней инфракрасной области спектра.

Мелкозернистая керамика из α-Al₂O₃ помимо высокой прочности (до 600-800 МПа), теплопроводности, теплового расширения и высокой температуры плавления [3], достаточно высокого светопропускания, сопоставимого с MgAl₂O₄ [4-6] (рис. 1), обладает исключительной коррозионной стойкостью [7].

Al₂O₃-керамика с субмикронным размером зерен является самым твердым из всех прозрачных ударостойких материалов, *HV* 10 составляет > 20 ГПа [2, 8]. В таблице [8] приведены основные механические характеристики прозрачных материалов: сапфира, шпинели и оксида алюминия. По всем приведенным свойствам лидирует Al₂O₃, при этом его получение менее затратное. Сочетание этих свойств позволяет изготавливать изделия на основе Al₂O₃ для особых применений: прозрачной брони, обтекателей ракет и оболочек сверхзвуковых управляемых снарядов.



Рис. 1. Зависимости прозрачности от длины волны образцов из Al_2O_3 (1), шпинели Mg Al_2O_4 (2) и Y_2O_3 (3) [5]

Механические свойства сапфира, оксида алюминия и шпинели [8]

Параметр	Сапфир	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	
Модуль Юнга, ГПа <i>HV</i> 10, ГПа Предел прочности при 4-точечном из-	~400 15–16 400–600	~400 20,5–21,5 600–700	~275 14,5–15,0 200–250	
гибе, МПа Вязкость разрушения К _{Ic} , МПа/√м	2,0–2,8	~3,5	~1,8-2,2	

ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЗРАЧНОСТИ КЕРАМИКИ

Рассеяние света в поликристаллической керамике зависит от микроструктуры и происходит путем диффузного рассеяния на границах второй фазы, в том числе на порах или микроструктурных компонентах с различными показателями преломления. В Al₂O₃ тригональной α-модификации дополнительное рассеяние происходит за счет двулучепреломляющего расщепления пучка на границах случайно ориентированных зерен [9].

В качестве характеристики светопропускания, определяющей меру прозрачности материала, часто используют реальный линейный коэффициент пропускания *RIT* (real in-line transmission) — это безразмерная физическая величина, равная отношению величины светового потока, прошедшего через среду, к величине потока, упавшего на ее поверхность [8, 9]. Величина *RIT* экспоненциально уменьшается с увеличением толщины образца *t*:

 $RIT = (1 - R_s) \cdot \exp(-\gamma t),$

где R_s — потери на отражение; у — коэффициент полного рассеяния.

Коэффициент полного рассеяния зависит от суммарной величины пор (γ_{pore}) и размера границ зерен (γ_{gb}), на которых происходит лучепре-

ломление и отражение света: $\gamma = \gamma_{pore} + \gamma_{gb}$. Из-за двулучепреломления и трудностей изготовления нанокристаллической Al₂O₃-керамики прозрачность в области видимого диапазона длин волн ограничена [8].

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ Al₂O₃-КЕРАМИКИ

Для получения прозрачной поликристаллической Al₂O₃-керамики применяют разные методы: горячее прессование (ГП), горячее изостатическое прессование (ГИП), искровое плазменное спекание (ИПС, SPS — spark plasma sintering), а также варианты, сочетающие разные методы спекания. Традиционный метод получения прозрачной Al₂O₃-керамики заключается в спекании при температуре выше 1700 °C в атмосфере водорода [10, 11]. Для уменьшения пористости используют добавки MgO, La₂O₃, Y₂O₃ [12].

Как и у всех прозрачных керамик оптические свойства Al₂O₃ напрямую связаны с характеристиками исходных порошков [13] и в значительной степени зависят от размера зерна [14] и остаточной пористости [15–19]. При высоких температурах спекания образуется Al₂O₃-керамика с крупными зернами, что отрицательно отражается на механической прочности и твердости материалов. Более того, увеличение размера зерна более 410 мкм приводит к существенному рассеянию света, вызванному двулучепреломлением, и снижению *RIT* до 10 % [14].

Высокие показатели светопропускания Al_2O_3 -керамики были достигнуты при использовании метода ГИП. В работах [20, 21] зарегистрированы значения *RIT* от 51 до 64 % при длине волны $\lambda = 640$ нм на образцах толщиной 0,8 мм с размером зерна 470–580 нм. Максимальная прозрачность Al_2O_3 была достигнута в работе [14] (*RIT* = 71 % для $\lambda = 645$ нм) и работе [3] (*RIT* = 72 % для $\lambda = 640$ нм).

При применении метода ГИП температура спекания Al₂O₃ может быть снижена до 1200–1300 °C, а пористость уменьшена до 0,05 %. В работе [21] описан достаточно простой способ изготовления Al₂O₃-керамики с почти 100 %-ной относительной плотностью методом ГИП в сочетании с методом формования шликерным литьем и предварительным спеканием. Полученный образец Al₂O₃ толщиной 1 мм с размером зерна около 600 нм имел 60 % прозрачности и остаточную пористость около 0,14 %. Отмечено, что разница между экспериментальными и расчетными значениями прозрачности может быть устранена путем уменьшения показателя преломления на границе двух соседних зерен.

Качественная поликристаллическая Al₂O₃керамика была получена методом ГИП с предварительным спеканием без давления [9]. Светопропускание образцов толщиной 0,8 мм составило 70,4 % при длине волны 632,8 нм с теоретическим максимумом в инфракрасном диапазоне длин волн от 2000 до 4000 нм. Порошок Al₂O₃ измельчали в шаровой мельнице с мелющими телами в виде шариков из диоксида циркония. Порошок допировали наночастицами шпинели.

Для достижения высокого качества, т. е. высокой степени прозрачности, мелкозернистой прозрачной керамики используют несколько методов [22-24], в том числе многоступенчатый обжиг [25, 26]. Для получения наноструктурной Al₂O₃-керамики со средним размером зерен 70 нм и относительной плотностью 95 % использовали двухэтапное спекание [25]. При этом сначала синтезировали порошки α-Al₂O₃ со средним размером частиц 10 нм низкой агломерации. Авторы считают, что уплотнение и подавление роста зерен в процессе спекания достигаются за счет разной кинетики зернограничной диффузии и миграции границ зерен. Поэтому на первой стадии спекания достигалась медленная зернограничная диффузия, препятствующая росту зерна на второй стадии спекания, в процессе которой обеспечивалось активное уплотнение материала.

В работе [27] для получения Al₂O₃ с высокой прозрачностью, незначительной пористостью (0,05 %) и размером зерна меньше 1 мкм использовали ступенчатый комбинированный подход. Измельченный порошок термообрабатывали сначала при 500 °C в азоте, потом при 500-900 °C на воздухе. Спекание проводили в несколько этапов: спекание (обжиг) на воздухе при 1200-1300 °C от 2 до 96 ч, ГИП при той же температуре около 2 ч, обжиг в вакууме при 1150 °C.

Плотная (более 99,5 %), высокопрочная поликристаллическая Al_2O_3 -керамика получена в работе [28]. Порошок α - Al_2O_3 с добавлением 0,4 % MnO измельчали в шаровой мельнице в среде этанола в течение 24 ч, затем прессовали в изостате при 200 МПа и спекали при 1200–1400 °С в течение 2 ч. Светопропускание образцов составило 42 % при $\lambda = 600$ нм, предел прочности при испытании на трехточечный изгиб 528 МПа.

Полупрозрачная Al_2O_3 -керамика была получена спеканием на воздухе [29]. В качестве исходного материала использовали порошок α - Al_2O_3 высокой чистоты с субмикронным размером частиц и узким распределением их по размеру. Порошок диспергировали и стабилизировали в суспензии на водной основе. Применив контролируемое спекание с последующим обжигом на воздухе при 1275 °C, получили однородные образцы со средним размером зерна 0,4 мкм. Коэффициент пропускания полученных образцов при $\lambda = 300-450$ нм был сопоставим с результатом испытаний коммерческих поликристаллических образцов.

Полупрозрачные образцы из Al₂O₃-керамики с малым размером зерна получали без прессова-

ния с предварительным формованием и последующим спеканием в среде водорода [30]. Для получения особо качественного исходного сырья проведена предварительная обработка порошка стеариновой кислотой с длительным помолом в шаровой мельнице. Образец (30–50 мм) получен без существенных пор с высоким прямым светопропусканием по сравнению с другими технологиями без прессования, ранее описанными в литературе.

В работе [31], в отличие от традиционных подходов, стеариновую кислоту вводили не только в процессе смешивания порошка в шаровой мельнице, но и в процессе предварительной обработки порошков. В результате стеариновая кислота равномерно покрывала поверхность частиц, дополнительно стимулируя химическую реакцию, протекающую в шаровой мельнице.

Для повышения прозрачности керамики в исходный порошок Al₂O₃ добавляли MgO с концентрацией: 140, 500 и 2500 ppm [26]. Перед спеканием в вакууме при 1700 °С образцы термообрабатывали при 800 °С в течение 50 ч на воздухе. Было установлено, что такая термообработка приводит к удалению остаточных пор, гомогенизации микроструктуры и снижению граничной подвижности, что значительно повышает светопропускание в видимом диапазоне длин волн (λ = 400-700 нм).

При изготовлении полупрозрачной Al₂O₃керамики был применен новый подход — использование добавок в виде химического осадка [32]. Сначала порошок Al₂O₃ смешивали с металлическими нитратами с использованием в качестве диспергатора PEG-2000. Значение pH контролировали после введения NH₃·H₂O в суспензию для осаждения Mg²⁺ и Y³⁺. По сравнению с размолом в шаровой мельнице химически осажденные допирующие элементы имели меньший размер и более гомогенно распределялись в матрице. Образцы, допированные элементами, полученными химическим осаждением, имели более высокую прозрачность.

В статье [33] для получения полупрозрачной Al₂O₃-керамики использовали добавки MgO / Y₂O₃ / La₂O₃ и технику инфильтрации (пропитки) с последующим спеканием в атмосфере водорода. Полученные таким образом образцы по сравнению с образцами, для которых порошок готовили в шаровой мельнице, имели лучшую микроструктурную гомогенность, меньший размер зерна и высокие характеристики светопередачи. Тройное допирование образцов повысило светопропускание до 36,3 % при λ = 800 нм.

Влияние олигосахаридов спирта, добавляемых к суспензии Al₂O₃, рассмотрено в работе [34]. Светопропускание керамики, полученной из суспензии с NH₄-ПМА с олигосахаридами, оказалось выше по сравнению с керамикой, полученной только из суспензии с NH₄-ПМА.

22

Улучшенные оптические свойства обусловлены уменьшением вязкости, которая регулируется введением олигосахаридов спирта.

В работе [35] сравнивали свойства керамики из прозрачного Al₂O₃, легированной Mn (1 вариант), и Cr, Eu и Er (2 вариант). Все образцы керамики были получены ГИП-спеканием с предварительным шликерным литьем. Показано, что, подобно Eu и Er, марганец сегрегирует на границах зерен из-за его относительно низкой растворимости в решетке Al₂O₃. В отличие от Cr, Eu и Er, марганец увеличивает как уплотнение, так и рост зерен. Линейный коэффициент пропускания образцов, легированных Mn, составил от 32 до 20 %. Относительно низкий коэффициент *RIT* объясняется высоким поглощением света частицами Mn и увеличенным двулучепреломлением на границе зерен.

Оптическое пропускание образцов в диапазоне длин волн 200-2500 нм уменьшалось с увеличением содержания примеси. Более интенсивное пропускание наблюдалось при 1600 нм, а также в видимом спектральном диапазоне (при 490 и 526 нм и ниже 400 нм). Обогащение границ зерен легирующими элементами (Er, Eu и Mn) и Cr, растворенными в решетке Al₂O₃, привело к измельчению зерна и последующему увеличению твердости (до 20 %) по сравнению с нелегированным Al₂O₃.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ АІ2О3-КЕРАМИКИ МЕТОДОМ SPS

Для получения прозрачной поликристаллической Al₂O₃-керамики помимо основных методов ГИП и ГП в литературе многократно упоминается метод искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS). Технология SPS основана на модифицированном методе ГП и заключается в нагреве порошкового материала путем подачи импульсного тока не на внешний нагреватель, а непосредственно на пресс-форму и заготовку с одновременным приложением давления. Благодаря возникающему эффекту плазменных микроразрядов удается реализовать быстрый предварительный нагрев, чтобы подавить рост зерна. SPS обеспечивает спекание в широком интервале скоростей нагрева, и в частности, высокоскоростной нагрев.

Спеканием SPS получают прозрачную керамику высокой плотности с мелкозернистой микроструктурой при относительно низкой температуре. Прозрачность достигается оптимизацией условий спекания, таких как скорость нагрева [36], температура спекания [17], допирование [37] и давление [38].

Для получения мелкозернистой микроструктуры прозрачной Al₂O₃-керамики предложен комбинированный метод с предварительным прессованием SPS с последующим окончательным спеканием методом горячего изостатического прессования [39]. SPS-пресинтез стабилизирует размер зерна. Мелкозернистая структура образцов с незначительным ростом зерна сохранилась во время последующей ГИП-обработки. Реальная светопередача на образцах толщиной 0,8 мм со средним размером зерна 237 нм составила 76,2 % при длине волны 632,8 нм и достигла теоретического максимума в инфракрасном диапазоне длин волн от 2000 до 4500 нм. Высокое значение величины линейной передачи в видимом диапазоне доказывает превосходство комбинированного метода SPS/ГИП.

Технология получения прозрачного Al₂O₃ с добавкой MgO подробно описана в работе [40]. Порошок Al₂O₃ чистотой 99,99 % с размером частиц 100-150 нм смешивали в этаноле с 0,03 мас. % МдО чистотой 99,97 % со средним размером частиц 17 нм, а затем спекали при одноосном давлении 50-400 МПа в вакууме в искровой плазменной установке. После выдержки в течение 20 мин для снятия остаточных напряжений образец отжигали 10 мин при 800-1000 °C. Скорость светопередачи измеряли в диапазоне длин волн 240-1600 нм на двухлучевом спектрофотометре. Максимальные значения светопропускания Al₂O₃ достигнуты при температуре спекания 1050 °C и давлении 400 МПа: для образца толщиной 1 мм *RIT* = 64 % при λ = 640 нм. Повышение давления более 400 МПа увеличивает светопропускание до 69 %, однако делает микроструктуру чувствительной к температуре спекания. В работе [40] был установлен ряд закономерностей: увеличение температуры спекания на 100 °С приводит к четырехкратному увеличению размера зерна; крупные зерна рассеивают свет и уменьшают светопропускание, рост зерен может быть подавлен за счет использования добавки MgO. При более низком давлении рост зерна менее выражен, например, при 200 МПа, размер зерна образцов, спеченных при 1100 и 1200 °С, составляет 0,14 и 0,31 мкм. С увеличением температуры от 1100 до 1200 °С при 400 МПа, коэффициент пропускания сначала увеличивается до максимума и затем уменьшается. Образцы, спеченные при 400 МПа в диапазоне 1000-1200 °С, показаны на рис. 2. Несмотря на высокое давление при 1200 °С происходит ускоренный рост зерна и пор, что делает образец непрозрачным.

Таким образом, исследования [40] показали, что при низкой температуре (1100 °C) величина давления оказывает незначительное влияние на рост зерна, а при повышении температуры до 1200 °C наблюдается ускоренный рост зерен. Микроструктура образца, полученного при 1100 °C и 400 МПа, показана на рис. 3.

Для получения прозрачного нанокомпозита оксид алюминия/оксид церия был применен метод SPS (1430 °C, 80 МПа, 2 мин) [41]. Обнаружено, что использование оксида церия повышает про-



Рис. 2. Фотографии образцов Al₂O₃-керамики, полученной методом SPS при 1000 (*a*), 1050 (*b*), 1100 (*b*), 1150 (*c*) °С и давлении 400 МПа [40]



Рис. 3. Микроструктура Al₂O₃, спеченного методом SPS при 1100 °С и давлении 400 МПа [40]

зрачность композита за счет того, что наночастицы оксида церия выступают в качестве своеобразной смазки, увеличивая начальную плотность порошка на 15 %. Кроме того, наночастицы оксида церия в твердом состоянии имеют низкую растворимость в зернах Al₂O₃, поскольку обнаруживают тенденцию к закреплению на границах зерен, препятствуя их росту. Этот эффект проявляется только при SPS-спекании в вакууме.

Эффекты от введения допирующих элементов, предварительной термообработки и температуры SPS-спекания были исследованы в статье [42]. Суспензию α-Al₂O₃ допировали оксидами Mg, Zr, нитратами или хлоридами La с концентрацией 150–500 ppm. Наноразмерные порошки (150 нм) высушивали и спекали SPSметодом. Прозрачность наноразмерной Al₂O₃керамики зависела главным образом от способа



Рис. 4. Фотографии образцов Al₂O₃-керамики, допированных Mg-Y-La [45]

подготовки порошка, а также допирующих веществ. Коэффициент RIT в видимом диапазоне длин волн ($\lambda = 640$ нм) образцов, допированных ZrO_2 , MgO и La₂O₃, составил 40,1, 44,1 и 48,1 % соответственно, чистого $Al_2O_3 - 30,5$ %.

Двухступенчатый метод прессования с высокой скоростью нагрева SPS позволил существенно увеличить светопропускание Al₂O₃ [43]. Порошок Al₂O₃ спекали при 1150 °C со скоростью 100 °C/мин. Прессование выполняли двумя способами. В первом случае постоянное давление 80 МПа выдерживали в течение всего времени спекания. Во втором — осуществляли двухступенчатое повышение давления: первоначальное составляло 35 МПа с последующим увеличением в течение 3 мин. Было установлено, что двухступенчатый метод наиболее предпочтителен для получения однородной плотной полупрозрачной Al₂O₃-керамики.

Поиск оптимальных условий SPS-спекания проведен в работе [44]. Попытки увеличения давления до 1 ГПа или снижения температуры до 1100 °С при 500 МПа оказались безуспешными, в обоих случаях требовалась более высокая температура спекания.

В статье [45] исследовали влияние давления и температуры, а также введения допирующих веществ оксидов Mg, Y и La (по одному или совместно с концентрацией 75–450 ppm) на величину RIT и размер зерен Al_2O_3 -керамики, полученной SPS-спеканием. В видимой области спектра $\lambda = 640$ нм образцы толщиной 0,8 мм для всех вариантов допирования имели *RIT* > 50 %. Наилучший показатель *RIT* составил 57 % для образцов, допированных одновременно тремя элементами при общей концентрации добавок 450 ppm (рис. 4).

Метод микроволнового спекания является достаточно близким к методу SPS. Однако Al₂O₃ является плохим микроволновым поглотителем. В связи с этим в работе [46] при получении прозрачной Al₂O₃-керамики использовали усовершенствованный вариант микроволнового метода, при котором вводили в качестве абсорбента порошок SiC, действующий как низкотемпературный проводник для предварительного нагрева образцов Al₂O₃. Микроволновое спекание при 1400 °С и частоте волн 2,54 ГГц позволило достичь более высокой плотности 95 % по сравнению с обычным спеканием при 1600 °С. Было обнаружено, что как при микроволновом спекании, так и при обычном проявляется одинаковый характер роста зерен. Авторы пришли к выводу, что увеличение плотности при микроволновом спекании не связано с высокой скоростью нагрева. Определяющим фактором является разница в механизмах уплотнения: энергия активации при микроволновом спекании (85±10) кДж/моль значительно ниже энергии при обычном спекании (520±14) кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применяемые методики изготовления поликристаллической прозрачной керамики из оксида алюминия требуют дорогостоящего оборудования и высокочистых порошков-прекурсоров. Получение Al₂O₃ высокой прозрачности при обычном твердофазном спекании имеет ряд сложностей. Так, помимо устранения пористости — главного условия для достижения максимальной прозрачности, важно исключить условия, влияющие на увеличение размера зерна и подвижности границ зерен. С целью уплотнения и удаления пористости прозрачной керамики вводят специальные добавки, например оксиды Mg,

Библиографический список

1. **Опарина, И. Б.** Получение оптически прозрачной ударостойкой керамики методами порошковой металлургии / И. Б. Опарина, А. Г. Колмаков, М. А. Севостьянов, А. С. Лысенков // Материаловедение. — 2018. — № 9. — С. 30–40.

2. Pat. 3026210 US. Transparent alumina and method of preparation / Coble R. L. - 20.03.1962.

3. *Krell, A.* Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications / *A. Krell, T. Hutzler, J. Klimke //* J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 207–221.

4. **Krell, A.** Transparent sintered corundum with high hardness and strength / *A. Krell, P. Blank, H. W. Ma* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 1. — P. 12–18.

5. **Suárez**, **M**. Sintering to transparency of polycrystalline ceramic materials, sintering of ceramics — new emerging techniques / *M*. *Suárez*, *A*. *Fernández*, *R*. *Torrecillas*, *J*. *Menéndez*; ed. by Dr. Arunachalam Lakshmanan // InTech. — 2012. — P. 527–552. Available from: http://www.intechopen.com/books/sintering-of-ceramics-new-emerging-techniques/sintering-to-transparencyof-polycrystalline-ceramic-materials. DOI: 10.5772/35309.

6. **Tokariev**, **O.** Micro- and macro-mechanical testing of transparent MgAl₂O₄ spinel / O. Tokariev // Schriften des Forschungszentrums Julich Reihe Energie & Umwelt. Energy & Environment, Band V. -2013. -Vol. 215. -P. 99.

7. *Nagaoka, T.* Hot corrosion of Al_2O_3 and SiC ceramics by KCl-NaCl molten salt / *T. Nagaoka, K. Kita, N. Kondo //* Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2015. — Vol. 123, $N \otimes 8$. — P.685-689.

8. **Krell, A.** Advanced spinel and sub-µm Al_2O_3 for transparent armour applications / A. Krell, J. Klimke, T. Hutzler // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 275–281.

9. *Trunec, M.* Polycrystalline alumina ceramics doped with nanoparticles for increased transparency / *M. Trunec, K. Maca, R. Chmelik //* J. Eur. Ceram. Soc. — 2015. — Vol. 35. — P. 1001–1009.

10. Wei, G. C. Sintering of translucent alumina in a nitrogene hydrogen gas atmosphere / G. C. Wei, W. H. Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, No 7. — P. 1641–1648.

11. *Mao, X. J.* Transparent polycrystalline alumina ceramics with orientated optical axes / *X. J. Mao, S. W.*

Y, Lа или редкоземельные элементы, которые растворяются в основной фазе с образованием твердого раствора с Al₂O₃, применяют также предварительную термообработку порошка-прекурсора в инертном газе. Высокая степень прозрачности достигается применением многоступенчатых комбинированных режимов, например предварительным спеканием образцов без давления для удаления пористости с последующим горячим изостатическим допрессовыванием. ***

Работа выполнена в рамках государственного задания № 075-00328-21-00.

Wang, S. Shimai, J. K. Guo // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 10. — P. 3431–3433.

12. **Качаев, А. А.** Оптически прозрачная керамика (обзор) / А. А. Качаев, Д. В. Гращенков, Ю. Е. Лебедева [и др.] // Стекло и керамика. — 2016. — № 4. — С. 3–10.

13. *Meng, F. C.* Rapid densification of nano-grained alumina by high temperature and pressure with a very high heating rate / *F. C. Meng, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 4. — P. 1262–1264.

14. Apetz, R. Transparent alumina: a light-scattering model / R. Apetz, M. P. B. van Bruggen // J. Am. Ceram. Soc. -2003. - Vol. 86, N 3. - P. 480-486.

15. *Kim, B. N.* Spark plasma sintering of transparent alumina / *B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida //* Scripta Mater. — 2007. — Vol. 57, № 7. — P. 607–610.

16. *Kim, B. N.* Effects of heating rate on microstructure and transparency of spark-plasma-sintered alumina / *B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29, № 2. — P. 323–327.

17. *Kim, B. N.* Microstructure and optical properties of transparent alumina / *B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita* [et al.] // Acta Mater. — 2009. — Vol. 57, № 5. — P. 1319–1326.

18. **Krell, A.** Effects of the homogeneity of particle coordination on solid-state sintering of transparent alumina / A. Krell, J. Klimke // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, \mathbb{N} 6. — P. 1985–1992.

19. *Jiang, D.* Optically transparent polycrystalline Al₂O₃ produced by spark plasma sintering / *D. Jiang, D. M. Hulbert, U. Anselmi-Tamburini* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 1. — P. 151–154.

20. **Bernard-Granger, G.** Influence of co-doping on the sintering path and on the optical properties of a submicronic alumina material / *G. Bernard-Granger, C. Guizard, A. Addad //* J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91. — P. 1703–1706.

21. **Petit**, J. Sintering of alpha-alumina for highly transparent ceramic applications / J. Petit, P. Dethare, A. Sergent [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, № 11. — P. 1957–1963.

22. *Zhoua, C.* Translucent Al₂O₃ ceramics produced by an aqueous tape casting method / *C. Zhoua, B. Jianga, J. Fanb* [et al.] // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42. — P. 1648–1652.

23. *Ashikaga, T.* Effect of crystallographic orientation on transparency of alumina prepared using magnetic

alignment and SPS / T. Ashikaga, B. Kim, H. Kiyono, T. S. Suzuki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 38, \mathbb{N} 7. — P. 2735–2741.

24. **Drdlikova, K.** Luminescent Eu³⁺-doped transparent alumina ceramics with highhardness / K. Drdlikova, R. Klement, H. Hadraba [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37. — P. 4271-4277.

25. *Li*, *J. G.* Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering / *J. G. Li*, *Y. P. Ye* // J. Am. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 89, N $_{\rm P}$ 1. — P. 139-143.

26. *Kim, D. S.* Improvement of translucency in Al_2O_3 ceramics by two-step sintering technique / *D. S. Kim, J. H. Lee, R. J. Sung* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 27, Nº 13–15. — P. 3629–3632.

27. *Hayashi, K.* Transmission optical properties of polycrystalline alumina with submicron grains / *K. Hayashi, O. Kobayashi, S. Toyoda, K. Morinaga* // Materials Transactions JIM. — 1991. — Vol. 32, № 11. — P. 1024–1029.

28. **Nagashima**, **M.** Fabrication and optical characterization of high-density Al_2O_3 doped with slight MnO dopant / *M. Nagashima*, *K. Motoike*, *M. Hayakawa* // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2008. — Vol. 116, N $_{\odot}$ 5. — P. 645–648.

29. **Godlinski, D.** Transparent alumina with submicrometer grains by float packing and sintering / D. Godlinski, M. Kuntz, G. Grathwohl // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85, № 10. — P. 2449–2456.

30. *Liu, W.* Fabrication of injection moulded translucent alumina ceramics via pressureless sintering / *W. Liu, T. Z. Bo, Z. P. Xie* [et al.] // Advances in Applied Ceramics. — 2011. — Vol. 110, \mathbb{N} 4. — P. 251–254.

31. *Liu, W.* Injection molding of surface modified powders with high solid loadings: a case for fabrication of translucent alumina ceramics / *W. Liu, Z. P. Xie, T. Z. Bo, X. F. Yang //* J. Eur. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 31, $N_{\rm P}$ 9. — P. 1611–1617.

32. *Liu, W.* Novel preparation of translucent alumina ceramics induced by doping additives via chemical precipitation method / *W. Liu, Z. P. Xie, G. W. Liu, X. F. Yang //* J. Am. Ceram. Soc. -2011. - Vol. 94, Ne 10. - P. 3211–3215.

33. *Liu, G. W.* Fabrication of translucent alumina ceramics from pre-sintered bodies infiltrated with sintering additive precursor solutions / *G. W. Liu, Z. P. Xie, W. Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. -2012. -Vol. 32, $N \ge 4$. -P. 711-715.

34. **Hotta, Y.** Effect of oligosaccharide alcohol addition to alumina slurry and translucent alumina produced by slip casting / Y. Hotta, T. Tsugoshi, T. Nagaoka [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 5. — P. 755–760.

35. **Drdlikova, K.** Optical and mechanical properties of mn-doped transparent alumina and their comparison with selected rare earth and transient metal doped aluminas / *K. Drdlikova, D. Drdlik, H. Hadraba* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 40, № 14. — P. 4894–4900.

36. *Kim, B. N.* Spark plasma sintering of transparent alumina / *B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida //* Scripta Mater. — 2007. — Vol. 57. — P. 607–610.

37. *Kim, B. N.* Light scattering in MgO-doped alumina fabricated by spark plasma sintering / *B. N. Kim, K. Hiraga, K. Morita* [et al.]// Acta Mater. — 2010. — Vol. 58. — P. 4527–4535.

38. **Grasso, S.** Highly transparent pure alumina fabricated by high-pressure spark plasma sintering / S. *Grasso, B. N. Kim, C. Hu* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 93, \mathbb{N} 9. — P. 2460–2462.

39. *Trunec, M.* Transparent alumina ceramics densified by a combinational approach of spark plasma sintering and hot isostatic pressing / *M. Trunec, J. Klimke, Z. J. Shen* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36. — P. 4333-4337.

40. *Kim, B.-N.* High-pressure spark plasma sintering of MgO-doped transparent alumina / *B.-N. Kim, K. Hiraga, S. Grasso* [et al.]. // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2012. — Vol. 120, № 3. — P. 116–118.

41. *Alvarez-Clemares, I.* Transparent alumina/ceria nanocomposites by spark plasma sintering / *I. Alvarez-Clemares, G. Mata-Osoro, A. Fernandez* [et al.] // Advanced Engineering Materials. — 2010. — Vol. 12, № 11. — P. 1154–1160.

42. **Roussel**, **N**. Effects of the nature of the doping salt and of the thermal pre-treatment and sintering temperature on spark plasma sintering of transparent alumina / *N*. *Roussel*, *L*. *Lallemant*, *B*. *Durand* [et al.] // Ceram. Int. — 2011. — Vol. 37, Ne 8. — P. 3565–3573.

43. **Grasso, S.** Effects of pressure application method on transparency of spark plasma sintered alumina / S. Grasso, C. F. Hu, G. Maizza [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, $N \leq 5$. — P. 1405–1409.

44. **Ghanizadeh, S.** Improved transparency and hardness in α -alumina ceramics fabricated by high-pressure SPS of nanopowders / *S. Ghanizadeh, S. Grasso, P. Ramanujam* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43. — P.275–281.

45. *Stuer, M.* Transparent polycrystalline alumina using spark plasma sintering: effect of Mg, Y and La doping / *M. Stuer, Z. Zhao, U. Aschauer, P. Bowen* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2010. — Vol. 30, № 6. — P. 1335–1343.

46. **Brosnan, K. H.** Microwave sintering of alumina at 2,45 GHz / K. H. Brosnan, G. L. Messing, D. K. Agrawal // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 8. — P. 1307–1312.

Получено 25.02.21

© И.Б. Опарина, А.Г. Колмаков, 2021 г.

К. т. н. **Д. Д. Несмелов** (🖂), д. т. н. **С. С. Орданьян**, д. х. н. **Ю. П. Удалов**

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

удк 666.3:662.8.055.3 СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ W_2B_5 -Zr B_2 -SiC- B_4 C

Высокоплотный керамический материал (97 % от теоретической плотности) получен из смеси предварительно измельченных порошков W₂B₅, ZrB₂, SiC и B₄C методом горячего прессования с выдержкой в течение 15 мин при 1850 °C и давлении 30 МПа в атмосфере аргона. Структура и состав материала исследованы методами рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Определены твердость по Виккерсу (19,3 ГПа), коэффициент трещиностойкости (5,7 МПа·м^{1/2}) и предел прочности при изгибе (695 МПа).

Ключевые слова: горячее прессование, борид вольфрама, борид циркония, карбид кремния, карбид бора, предел прочности при изгибе, трещиностойкость.

введение

Тугоплавкие бориды переходных металлов широко востребованы в современной технике: они служат в качестве износостойких и теплозащитных покрытий, материалов с высокой абразивной способностью, выполняют роль дисперсионно-упрочняющих добавок в металлических сплавах, входят в состав композиционных керамик конструкционного назначения. Высокий уровень температуры плавления, химическая и радиационная стойкость боридов открывают перспективу их использования в условиях экстремально высоких температур, химически агрессивных жидких и газообразных сред [1–3].

Для создания керамических материалов с высокой твердостью, прочностью, износостойкостью и абразивной способностью используются системы MeB₂-SiC [4-11], MeB₂-B₄C [12-20] и MeB₂-SiC-B₄C [21-34]. Диаграммы состояния таких систем относятся к эвтектическому типу [2, 3, 35-37], что позволяет значительно снижать температуру спекания гетерофазного композита по сравнению с температурой спекания индивидуальных боридов и карбидов, которая, например, для карбида бора составляет около 2200 °C [38]. Неоднократно описанные в литературе специфические эффекты активирования

> 🖂 Д. Д. Несмелов E-mail: dnesmelov@yandex.ru

спекания, ограничения роста зерен в эвтектических системах в твердой фазе при $T < T_{_{3BT}}$ [2, 3, 21, 22, 24, 26] и получения направленно закристаллизованных структур из расплава при $T > T_{_{3BT}}$ [11, 32–34] легли в основу новых принципов разработки материалов для экстремальных условий эксплуатации.

Акцентирование внимания исследователей на системах с участием ковалентных карбидов связано с присущим им сочетанием высокой твердости, низкой плотности и высокой износостойкости. При плотности карбида бора 2,52 г/см³ его твердость по Виккерсу составляет около 45 ГПа [39, 40]. Бориды переходных металлов несколько уступают ковалентным карбидам в твердости. Кроме того, они имеют более высокую плотность, что ограничивает их применение в таких областях, где важен низкий вес изделий, например в авиационно-космической технике. Однако более высокие значения модуля Юнга, прочности и трещиностойкости боридов переходных металлов позволяют при создании композитов с SiC и B₄C добиваться повышения низкой механической прочности и трещиностойкости, сохраняя приемлемый уровень плотности.

Одним из боридов, имеющих высокий модуль Юнга (E = 775 ГПа), является W_2B_5 , традиционная брутто-формула которого в некоторых работах была уточнена и записана в виде W_2B_4 [41, 42]. Квазибинарные системы с участием W_2B_5 , ковалентных карбидов и тугоплавких боридов W_2B_5 -SiC, W_2B_5 -B₄C и W_2B_5 -ZrB₂ также относятся к эвтектическому типу, причем следует отметить, что эвтектические температуры в этих системах относительно низкие: 2057, 2127 и 2180 °C соответственно публикациям [37, 43, 44]. Дальнейшее увеличение количества компонентов в эвтектике будет приводить к еще большему снижению эвтектической температуры, как это было показано в статье [45] на примере системы SiC-W₂B₅-LaB₆. Это обеспечивает возможность получения поликристаллических материалов, спеченных до плотного состояния при технологически достижимых температурах.

Однако с увеличением числа компонентов системы все возрастающую роль начинает играть геометрический фактор: обязательным условием реализации эвтектического взаимодействия является непосредственный контакт всех фаз, входящих в эвтектику. Представляет интерес оценить, насколько возможно традиционными для порошковой металлургии методами (помол – смешение – формование – спекание) получить многокомпонентную смесь порошков с равномерным распределением в объеме частиц всех фаз. Простейшая оценка средствами комбинаторики дает представление о сложности возникновения в структуре материала равномерного распределения: даже двумерная модель, включающая частицы трех разноименных компонентов, расположенных вокруг четвертого, дает 12 различных комбинаций взаимного распределения частиц:

$$P = (n - 1)! \cdot n \cdot 2, \tag{1}$$

где *Р* — число перестановок (комбинаций); *п* — количество частиц, расположенных вокруг центральной; 2 — множитель, учитывающий возможное «зеркальное» расположение частиц.

В настоящей работе методом горячего прессования получен многокомпонентный керамический материал на основе W₂B₅ и термодинамически совместимых с ним тугоплавких высокотвердых фаз SiC, B₄C и ZrB₂. Цель настоящей работы — исследование структуры и механических свойств горячепрессованного композита в четырехкомпонентной системе, оценка присутствия в структуре спеченного поликристалла межзеренных границ, на которых контактируют все входящие в состав керамики фазы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали коммерческие порошки металлического вольфрама (99,9 %), аморфного бора (99 %), диборида циркония и карбида бора (не менее 98 %) производства ОАО «ДЗХР» и порошок SiC марки Sika Tech GC13 (99,5 % SiC) производства Saint-Gobain. Из порошков вольфрама и бора прямым взаимодействием элементов в вакууме при 1650 °С получали W₂B₅. Средний размер частиц порошков боридов и карбидов составлял 7–13 мкм.

Приготовление смеси порошков W_2B_5 -Zr B_2 -SiC-B₄C в объемном соотношении 50:25:12,5:12,5

проводили с помощью совместного помола в футерованной износостойким полиуретаном вибрационной мельнице мелющими телами из B₄C в среде растворителя БР-2 в течение 40 ч до достижения среднего диаметра частиц d₅₀ = 1,2–1,4 мкм, определенного методом лазерной дифракции. Массовое соотношение материала (*M*), среды помола (*F*) и мелющих тел (*B*) составляло *M*:*F*:*B* = 1:1:10. Увеличение концентрации карбида бора в смеси за счет износа мелющих тел составляло 2 %, что было учтено при расчете навесок.

Горячее прессование экспериментальных образцов осуществляли на прессе Thermal Technology HP20-3560-20 при температуре изотермической выдержки 1850 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин в защитной среде аргона. Использовали графитовые пресс-формы с защитным покрытием из гексагонального нитрида бора с внутренним диаметром 35 мм. После горячего прессования извлеченные из прессформы образцы очищали на алмазном шлифовальном круге от внешнего слоя, загрязненного углеродом, бором и азотом.

Плотность и открытую пористость горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Относительную плотность рассчитывали как отношение гидростатической плотности к теоретическому значению $\rho_{\text{гидр}}/$ / $\rho_{\text{теор}}$. Значение теоретической плотности гетерофазного состава рассчитывали по правилу аддитивности.

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли с помощью дифрактометра Rigaku SmartLab 3 (Си K_{α} -излучение с Ni-фильтром, шаг по 2 θ = 0,01°), программы QualX2.0 и баз дифракционных стандартов ICDD PDF-2 и Crystallography Open Database (COD).

Оценку параметров кристаллической решетки проводили с использованием условия Вульфа – Брэгга ($\lambda = 2d_{hkl}$ ·sin θ , где λ — длина волны рентгеновских лучей, $\lambda = 1,540593$ Å; d_{hkl} — расстояние между параллельными плоскостями узлов пространственной решетки кристалла; θ — угол между отражающей плоскостью и падающим лучом) и формулы для расчета параметров элементарной ячейки гексагональной сингонии:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2},\tag{1}$$

где *h*, *k*, *l* — дифракционные индексы отражения; *a*, *c* — постоянные решетки.

Анализ микроструктуры горячепрессованных материалов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3SBH; микрорентгеноспектральный анализ элементного состава образцов осуществляли с помощью рентгеновского энергодисперси-

28

онного микроанализатора Aztec X-Act (Oxford Instruments). Статистическую оценку концентрации компонентов спеченного материала по площади фаз на СЭМ-снимках образцов проводили с помощью программного комплекса анализа изображений Thixomet Lite.

Твердость *HV* горячепрессованных образцов определяли методом индентирования алмазной пирамиды Виккерса с нагрузкой 19,6 H с использованием твердомера ПМТ-3 с расширенным диапазоном нагрузок и рассчитывали по формуле

$$HV = 1,854 \frac{P}{D^2},$$
 (2)

где *Р* — нагрузка, Н; *D* — диагональ отпечатка, мкм.

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} (трещиностойкость) определяли по длине радиальных трещин, образовавшихся при индентировании алмазной пирамиды по формуле

$$K_{\rm lc} = 0.0889 \sqrt{\frac{HV \cdot P}{4l}},\tag{3}$$

где *l* — длина трещины от вершины отпечатка.

Предел прочности при изгибе определяли с использованием схемы трехточечного изгиба при помощи универсальной разрывной машины Shimadzu AG-50kNXD.

Моделирование поверхности ликвидус и расчет эвтектической температуры и концентрации компонентов в квазитройных системах, входящих в состав четырехкомпонентной системы W₂B₅-ZrB₂-SiC-B₄C, проводили с использованием программного комплекса Diatris 1.2 по методике, описанной в публикации [46].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный в рамках модели регулярных рас-

творов термодинамический расчет (см. таблицу) показал, что температура эвтектики во всех исследуемых системах значительно ниже температуры эвтектики в соответствующих квазибинарных системах.

Если предположить существование в системе четырехкомпонентной эвтектики, то температура ее плавления должна быть

Эвтектические температуры и концентрации компонентов в квазитройных системах в объеме системы W₂B₃-ZrB₂-SiC-B₄C

Система	Концентрация компонентов в эвтектике, мол. %	Температура тройной эвтектики, ⁰С
$SiC-B_4C-W_2B_5$	20,9:22,7:56,4	1926
$SiC-B_4C-ZrB_2$	41,3:43,1:15,6	2010
$SiC-ZrB_2-W_2B_5$	25,1:12,0:62,9	1883
B_4C – ZrB_2 – W_2B_5	27,3:14,3:58,4	1984

ниже, чем у наиболее легкоплавкой из рассчитанных тройных эвтектик. На основании полученных расчетных данных была выбрана температура горячего прессования 1850 °С, что на 33 градуса ниже температуры эвтектики в системе SiC-ZrB₂-W₂B₅.

В результате горячего прессования были получены образцы керамики, средняя относительная плотность которых составила 97 % от теоретического значения.

Микроструктура (рис. 1) представлена относительно крупными зернами W_2B_5 пластинчатой морфологии (их средний размер составляет 5 мкм, а самые крупные достигают 10–12 мкм) и равномерно распределенными между ними зернами ZrB₂ (1–5 мкм) и удлиненными частицами SiC (0,5–3,0 мкм). Карбид бора представлен как равномерно распределенными в объеме материала мелкими зернами (0,5–1 мкм), так и более крупными спеченными агломератами (3–5 мкм). Значения объемной концентрации фаз, полученные с помощью анализа площади зерен на снимке, близки к первоначальному составу смеси.

Полученная структура характерна для материалов, спеченных по твердофазному механизму. Однако заметный рекристаллизационный рост зерен всех фаз, в особенности W₂B₅, за достаточно короткое время изотермической выдержки (15 мин) свидетельствует о высокой



Рис. 1. Микроструктура горячепрессованной керамики W₂B₅-ZrB₂-SiC-B₄C и результаты анализа объемной концентрации по площади фаз

степени активации диффузионных процессов. Это косвенно указывает на приближение температуры спекания (горячего прессования) к температуре появления жидкой фазы в системе.

Для изучения тройных стыков и оценки присутствия в структуре контактов всех четырех фаз были сделаны СЭМ-снимки межзеренных границ (рис. 2).



Рис. 2. СЭМ-микрофотографии межзеренных границ

Установлено, что в структуре материала в основном присутствуют тройные стыки, в которых одной из фаз практически всегда является W₂B₅ (см. рис. 2, *a*). Это связано с достаточно высоким объемным содержанием W₂B₅ в составе керамики. В структуре также присутствует небольшое количество участков, где в непосредственном контакте находятся зерна всех четырех фаз, однако более распространенной конфигурацией является заполнение тройного стыка наноразмерным кристаллитом четвертой фазы (см. рис. 2, б). Экспериментально наблюдаемая структура согласуется с вероятностной оценкой существования четверных контактов с учетом достаточно грубой зернистости и относительно малой концентрации SiC и B₄C. Можно утверждать, что в поликристалле с зернами микрометрового размерного диапазона создаются неблагоприятные условия для контактного плавления четырехкомпонентной эвтектики. Более вероятным сценарием является сочетание различных тройных эвтектик.

Спектры рентгеновской дифракции горячепрессованной керамики показаны на рис. 3. Рефлексы гексагональных W_2B_5 и ZrB_2 заметно превосходят по интенсивности пики α-SiC и ромбоэдрического B_4C .

Непропорционально интенсивный рефлекс $(25,7^{\circ} \text{ по } 2\theta)$ от атомной плоскости $(004) W_2 B_5$ указывает на возникновение текстуризации. Вероятно, преимущественная ориентация кристаллов борида вольфрама сформировалась в условиях одностороннего приложения давления в процессе горячего прессования при температурах, близких к плавлению. Текстуризация других фаз не наблюдается.

Пики ZrB₂ несколько смещены относительно стандарта, что становится хорошо заметно уже при средних углах 20. На вставке на рис. 3 показан фрагмент спектра от 57,5 до 59,5°, демонстрирующий смещение рефлекса ZrB₂ (110). Параметры элементарной ячейки ZrB₂ *a* и *c* составляют 3,1438 Å и 3,5106 Å (стандарные зна-



Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции горячепрессованной керамики W2B5-ZrB2-SiC-B4C

чения *a* = 3,1687 Å и *c* = 3.53002 Å). Изменение параметров элементарной ячейки может указывать на образование твердых растворов.

Среднее значение HV (рис. 4) по десяти измерениям при нагрузке на индентор 19,6 H составило 19,3 ГПа, что ниже аддитивного значения (28 ГПа), рассчитанного с использованием литературных данных о микротвердости фаз [40]. Значение $K_{\rm Ic}$ горячепрессованной керамики W_2B_5 -ZrB₂-SiC-B₄C, определенное по длине радиальных трещин, составило 5,7 МПа·м^{1/2}. Среднее значение предела прочности при трехточечном изгибе составило 695 МПа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Горячим прессованием с выдержкой в течение 15 мин при 1850 °С и давлении 30 МПа в атмосфере аргона из смеси предварительно вибрационно измельченных порошков W₂B₅, ZrB₂, SiC и B₄C получен высокоплотный керамический материал (97 % от теоретической плотности).

Структура керамики W₂B₅-ZrB₂-SiC-B₄C характерна для материалов, спеченных по твердофазному механизму с высокой степенью активации диффузионных процессов, что косвенно указывает на приближение температуры горячего прессования к температуре появления жидкой фазы в системе.

Установлено, что в структуре материала в основном присутствуют тройные стыки, в которых одной из фаз практически всегда является W₂B₅ и в меньшей степени присутствуют тройные стыки, заполненные наноразмерным кристаллитом четвертой фазы.

По наличию в спектрах рентгеновской дифракции непропорционально интенсивного рефлекса (004) обнаружена текстуризация W₂B₅,

Библиографический список

1. *Akopov, G.* Perspective: superhard metal borides: a look forward / *G. Akopov, L. E. Pangilinan, R. Mohammadi* [et al.] // APL Materials. — 2018. — Vol. 6, № 7. — P. 070901.

2. *Ordanyan, S. S.* Nonoxide high-melting point compounds as materials for extreme conditions / *S. S. Ordanyan, S. V. Vikhman, D. D. Nesmelov* [et al.] // Advances in Science and Technology. — 2014. — Vol. 89. — P. 47–56.

3. **Ordanyan, S. S.** Revisiting the structure of SiC– $B_4C-Me^dB_2$ systems and prospects for the development of composite ceramic materials based on them / S. S. Ordanyan, D. D. Nesmelov, D. P. Danilovich, Yu. P. Udalov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. — 2017. — Vol. 58, $N \ge 5$. — P. 545–551.

Орданьян, С. С. О строении систем SiC-B₄C-*Ме*^dB₂ и перспективах создания композиционных керамических материалов на их основе / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, Д. П. Данилович, Ю. П. Удалов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. — 2016. — № 4. — С. 41-50.

4. *Zhang, H.* Pressureless sintering of ZrB₂–SiC ceramics: the effect of B₄C content / *H. Zhang, Y. Yan, Z. Huang* [et al.] // Scripta Mater. — 2009. — Vol. 60, № 7. — P. 559–562.



Рис. 4. Оптическая микрофотография структуры керамики W_2B_5 -Zr B_2 -SiC-B₄C с отпечатком пирамиды Виккерса под нагрузкой 19,6 Н

вероятно инициированная односторонним приложением нагрузки прессования. Смещение дифракционных пиков ZrB₂ указывает на образование твердого раствора.

Высокий уровень механических характеристик (HV = 19,3 ГПа, $K_{Ic} = 5,7$ МПа·м^{1/2} и предела прочности при изгибе 695 МПа) горячепрессованной керамики W_2B_5 -ZrB₂-SiC-B₄C позволяют рассматривать ее в качестве перспективного конструкционного материала для экстремальных условий эксплуатации.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 19-73-10180.

5. *Zhang S. C.* Pressureless sintering of ZrB₂–SiC ceramics / *S. C. Zhang, G. E. Hilmas, W. G. Fahrenholtz //* J. Am. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 91, № 1. — P. 26–32.

6. **Nayebi, B.** Influence of vanadium content on the characteristics of spark plasma sintered ZrB_2 -SiC-V composites / B. Nayebi, Z. Ahmadi, M. S. Asl [et al.] // J. Alloys Compd. — 2019. — Vol. 805. — P. 725–732.

7. *Watts, J.* Mechanical characterization of ZrB₂-SiC composites with varying SiC particle sizes / *J. Watts, G. Hilmas, W. G. Fahrenholtz* // J. Am. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 12. — P. 4410-4418.

8. *Monteverde, F.* Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering / *F. Monteverde* // J. Alloys Compds. — 2007. — Vol. 428, № 1/2. — P. 197–205.

9. *Monteverde, F.* Microstructure and properties of an HfB_2 -SiC composite for ultra high temperature applications / *F. Monteverde, A. Bellosi* // Advanced Engineering Materials. - 2004. - Vol. 6, No 5. - P. 331-336.

10. *Licheri, R.* Synthesis, densification and characterization of TaB_2 -SiC composites / *R. Licheri, R.*

Orrù, C. Musa [et al.] // Ceram. Int. — 2010. — Vol. 36, № 3. — P. 937–941.

11. **Zhang, H.** A novel microstructural design to improve the oxidation resistance of ZrB_2 -SiC ultrahigh temperature ceramics (UHTCs) / H. Zhang, D. D. Jayaseelan, I. Bogomol [et al.] // J. Alloys Compds. — 2019. — Vol. 785. — P. 958-964.

12. **Yamada, S.** Sintering behavior of B₄C−CrB₂ ceramics / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // Journal of Materials Science Letters. — 2002. — Vol. 21, № 18. — P. 1445–1447.

13. **Yamada**, **S.** Densification behaviour and mechanical properties of pressureless-sintered B_4C-CrB_2 ceramics / *S. Yamada*, *K. Hirao*, *Y. Yamauchi*, *S. Kanzaki* // Journal of Materials Science. -2002. -Vol. 37, Ne 23. -P. 5007–5012.

14. **Yamada, S.** B₄C-CrB₂ composites with improved mechanical properties / S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki // J. Eur. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 23, № 3. — P. 561–565.

15. Li, X. Pressureless sintering of boron carbide with Cr_3C_2 as sintering additive / X. Li, D. Jiang, J. Zhang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 34, No 5. — P. 1073–1081.

16. **Demirskyi**, **D**. In situ fabrication of B_4C-NbB_2 eutectic composites by spark-plasma sintering / D. Demirskyi, Y. Sakka // J. Am. Ceram. Soc. — 2014. — Vol. 97, Ne 8. — P. 2376–2378.

17. **Demirskyi**, **D.** Fabrication, microstructure and properties of in situ synthesized B₄C-NbB₂ eutectic composites by spark plasma sintering / *D. Demirskyi*, *Y. Sakka* // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2015. — Vol. 123, № 1433. — P. 33–37.

18. **Demirskyi, D.** High-strength B₄C-TaB₂ eutectic composites obtained via in situ by spark plasma sintering / *D. Demirskyi, Y. Sakka, O. Vasylkiv* // J. Am. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 99, № 7. — P. 2436–2441.

19. **Radev, D. D.** Pressureless sintering of boron carbidebased superhard materials / *D. D. Radev* // Solid State Phenomena. — Trans Tech Publications Ltd, 2010. — Vol. 159. — P. 145–148.

20. **Radev, D.** Synthesis of boron carbide by reactivepulsed electric current sintering in the presence of tungsten boride / *D. Radev, I. Avramova, D. Kovacheva* [et al.] // Int. J. Applied Ceram. Technol. — 2016. — Vol. 13, \mathbb{N} 6. — P. 997–1007.

21. *Grigor'ev, O. N.* Synthesis and properties of ceramics in the SiC-B₄C-MeB₂ system / O. N. Grigor'ev, G. A. Gogotsi, Y. G. Gogotsi [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. -2000. -Vol. 39, N_{2} 5/6. - C. 239-250.

22. *Udalov, Yu. P.* Preparation and abrasive properties of eutectic compositions in the system B₄C-SiC-TiB₂ / *Yu. P. Udalov, E. E. Valova, S. S. Ordan'yan* // Refractories. — 1995. — Vol. 36, № 8. — P. 233, 234.

Удалов, Ю. П. Получение и абразивные свойства эвтектических композиций в системе В₄С-SiC-TiB₂ / Ю. П. Удалов, Е. Е. Валова, С. С. Орданьян // Огнеупоры. — 1995. — № 8. — С. 2, 3.

23. *Li, W. J.* Preparation of directionally solidified B_4C-TiB_2-SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties / *W. J. Li, R. Tu, T. Goto //* Materials transactions. -2005. - Vol. 46, N_{\odot} 9. - P. 2067-2072.

24. Chalgin, A. V. Principles of technology and mechanical properties of structural ceramics based on

the ternary system $SiC-B_4C-CrB_2 / A. V. Chalgin, S. V. Vikhman, S. S. Ordan'yan [et al.] // MRS Proceedings. Cambridge University Press. — 2015. — Vol. 1765. — imrc2014 s4a-o015.$

25. *Kotsar', T. V.* Combined carbothermal synthesis of powders in the B₄C–SiC–TiB₂ system / *T. V. Kotsar', D. P. Danilovich, S. S. Ordan'yan* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. – 2017. – Vol. 58, № 2. – P. 174–178.

Коцарь, Т. В. Совместный карботермический синтез порошков в системе B₄C-SiC-TiB₂ / *Т. В. Ко-царь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 3. — С. 139-143.

26. **Kotsar, T. V.** Glass-ceramic precursors in B_2O_3 -SiO₂- M_xO_y systems (M — Ti, Zr, Cr) as a source for producing finedispersed mixtures of high-melting carbides and borides / *T. V. Kotsar, D. P. Danilovich, S. S. Ordan'yan* // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, N = 1. — P. 100–105.

Коцарь Т. В. Стеклокристаллические прекурсоры в системах B₂O₃-SiO₂-*M*_xO_y, где *M* — Ті, Zr, Cr, как источник получения высокодисперсных смесей тугоплавких карбидов и боридов / *Т. В. Коцарь, Д. П. Данилович, С. С. Орданьян* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 2. — С. 46-51.

27. *Yin, S. P.* Spark plasma sintering of B_4C -TiB₂-SiC composite ceramics using B_4C , Ti₃SiC₂ and Si as starting materials / *S. P. Yin, Z. H. Zhang, X. W. Cheng* [et al.] // Ceram. Int. - 2018. - Vol. 44, № 17. - P. 21626-21632.

28. **Zhang, X.** Microstructure and mechanical properties of B₄C-TiB₂-SiC composites toughened by composite structural toughening phases / *X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 100, № 7. — P. 3099–3107.

29. *He*, *Q*. Microstructures and mechanical properties of B_4C -TiB₂-SiC composites fabricated by ball milling and hot pressing / *Q*. *He*, *A*. *Wang*, *C*. *Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2018. — Vol. 38, № 7. — P. 2832–2840.

30. *Zhang, X.* High-performance B₄C-TiB₂-SiC composites with tuneable properties fabricated by reactive hot pressing / *X. Zhang, Z. Zhang, Y. Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2019. — Vol. 39, № 10. — P. 2995–3002.

31. *Liu*, *Y*. Microstructure and mechanical properties of B_4C -TiB₂-SiC composites fabricated by spark plasma sintering / *Y*. *Liu*, *X*. *Wu*, *M*. *Liu* [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, Ne 3. — P. 3793–3800.

32. **Tu**, **R**. Microstructure and mechanical properties of B_4C -HfB₂-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting / *R*. *Tu*, *N*. *Li*, *Q*. *Li* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2016. — Vol. 36, Nº 4. — P. 959–966.

33. *Tu, R.* Preparation of B_4C-ZrB_2-SiC ternary eutectic composites by arc melting and their properties / *R. Tu, N. Li, Q. Z. Li* [et al.] // Mater. Res. Innov. — 2015. — Vol. 19, $N_{\rm S}$ sup10. — P. S10-26-S10-29.

34. **Upatov, M.** Microstructure and mechanical properties of B_4C -NbB₂-SiC ternary eutectic composites by a crucible-free zone melting method / *M. Upatov, J. Vleugels, Y. Koval* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, No 2. — P. 1189–1196.

35. **Орданьян, С. С.** О закономерностях взаимодействия в системах В₄С-*Me*^{IV-VI}B₂ / *С. С. Орданьян //* Неорганические материалы. — 1993. — № 5. — С. 15-17.

36. **Орданьян, С. С.** Закономерности взаимодействия в системах SiC-*Me*^{IV-VI}B₂ / *С. С. Орданьян //* Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 11. — С. 2439-2444.

37. **Орданьян, С. С.** Строение политермического разреза SiC-W₂B₅ системы B-C-Si-W / С. С. Орданьян, С. В. Вихман, М. Н. Кузнецов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 12. — С. 2-4.

38. *Kumazawa, T.* Pressureless sintering of boron carbide ceramics / *T. Kumazawa, T. Honda, Y. Zhou* [et al.] // Journal of the Ceramic Society of Japan. — 2008. — Vol. 116, № 1360. — P. 1319–1321.

39. **Skorokhod**, **V.** V. Processing, microstructure, and mechanical properties of B_4C -TiB₂ particulate sintered composites. Part I. Pressureless sintering and microstructure evolution / V. V. Skorokhod // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. — 2000. — Vol. 39, № 7/8. — P. 414–423.

40. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений ; под ред. Т. Я. Косолаповой. — М. : Металлургия, 1986. — 928 с.

41. **Frotscher, M.** M_2B_5 or M_2B_4 ? A reinvestigation of the Mo/B and W/B system / M. Frotscher, W. Klein, J. Bauer [et al.] // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. — 2007. — Bd 633, № 15. — S. 2626–2630.

42. *Liang, Y.* Thermodynamic identification of tungsten borides / *Y. Liang, X. Yuan, W. Zhang* // Physical Review B. — 2011. — Vol. 83, № 22. — Article № 220102. 43. **Орданьян, С. С.** Фазовые равновесия в системе В₄C-W₂B₅ / С. С. Орданьян, А. А. Болдин, Е. В. Прилуцкий // Журнал прикладной химии. — 2000. — Т. 73, № 12. — С. 2128-2130.

44. **Ordan'yan, S. S.** Phase diagram of the W₂B₅-ZrB₂ system / S. S. Ordan'yan, A. A. Boldin, S. S. Suvorov [et al.] // Inorganic materials. — 2005. — Vol. 41, № 3. — P. 232–234.

45. **Ordan'yan**, **S. S.** The system SiC–W₂B₅–LaB₆ / S. S. Ordan'yan, D. D. Nesmelov, S. V. Vikhman // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 5. — P. 391–393.

Орданьян, С. С. Система SiC-W₂B₅-LaB₆ / С. С. Орданьян, Д. Д. Несмелов, С. В. Вихман // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 10. — С. 54-56. 46. **Udalov, Y.** The program of calculation of fusibility curves of triple systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, interface, and technical application) / Y. Udalov, Y. Morozov // 6th Intern. School-Conf.«Phase diagrams in materials science. — 2001. — P. 58, 59.

> Получено 16.12.20 © Д. Д. Несмелов, С. С. Орданьян, Ю. П. Удалов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



М. С. Антипов, к. т. н. **А. П. Чижиков**, **А. С. Константинов**, д. т. н. **П. М. Бажин** (🖂)

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН)», г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 669.18.046:621.746.22

МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ШИБЕРНЫХ ЗАТВОРОВ

Получен новый металлокерамический материал на основе карбида титана с комплексной связкой, состоящей из нихрома и никеля, дополнительно упрочненного карбидом хрома и твердым раствором хрома в карбиде титана. Изучено влияние технологических параметров метода CBC-экструзии (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса) на длину экструдированного стержня, найдены оптимальные параметры. Исследованя микроструктура и фазовый состав полученного материала, измерены физико-механические характеристики, приведено сравнение с аналогами. Показано, что микроструктура, фазовый состав и параметры кристаллических решеток фаз не изменяются в зависимости от диаметра экструдированного стержня.

Ключевые слова: *СВС-экструзия, металлокерамический материал, шиберный затвор, карбид титана.*

введение

В современной технологии непрерывной раз-ливки стали применяют шиберные затворы, в которых в качестве заслонок используются плиты из огнеупорных и износостойких материалов [1, 2]. Проблема эксплуатации таких затворов заключается в небольшом сроке службы, выход из строя которых сопровождается потерями разливаемой стали и остановкой технологической линии для их замены плит. Плиты в процессе эксплуатации испытывают экстремальные термические и механические нагрузки. Материал, из которого изготавливаются шиберные плиты, должен обладать стойкостью к разъеданию расплавом стали и шлака, достаточной прочностью к истиранию под действием потока металла, стойкостью к тепловому растрескиванию и устойчивостью к окислению свободным кислородом в металле или воздухе, который может попадать через поверхность плит.

На сегодняшний день получение новых композиционных материалов, имеющих уникальные физико-механические свойства, играет весомую роль в развитии машиностроительной промышленности [3-6]. Широко известны традиционные твердые сплавы на основе карбида вольфрама?

> ⊠ П. М. Бажин E-mail: bazhin@ism.ac.ru

такие как ВК6, ВК8 и др. [7, 8]. Данные сплавы имеют высокие физико-механические характеристики и широко применяются в промышленности. К более дешевым сплавам относятся безвольфрамовые, которые по своим физико-механическим свойствам не уступают вольфрамовым [9].

На данный момент для получения композиционных материалов известен широкий спектр технологических методов, таких как горячее прессование, литье под давлением, прокатка и т. д. К наиболее перспективным методам можно отнести СВС-экструзию [10]. Преимущества данного метода обусловлены тем, что синтез материала и формование изделий протекают за десятки секунд, в отличие от традиционной порошковой металлургии (формование длится несколько часов) и в одну технологическую стадию, при этом отпадает необходимость проведения вспомогательных технологических операций и внешнего нагрева.

Цель настоящей работы — получение методом CBC-экструзии новых материалов на основе карбида титана с комплексной связкой нихрома (ПХ20H80), изучение влияния технологических параметров (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса) на длину экструдированного стержня, изучение физикомеханических свойств полученных материалов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения CBC-экструзии были подготовлены исходные заготовки из предварительно перемешанных порошков титана, сажи и нихрома. Исходный состав шихты, мас. %: Ті 56, С 14, Сг_{1,12}Ni_{2,88} 30. Заготовка имела следующие характеристики: диаметр 28 мм, высота 40 мм, масса 78 г. Были изучены температура и скорость горения материалов на основе ТіС с разным содержанием металлической связки (нихром), на основе чего были определены оптимальный состав и относительная плотность (0,62 %), при которой достигается максимальная температура горения.

Методом СВС-экструзии [10] были получены длинномерные стержни длиной до 300 и диаметром 3 и 5 мм. Использовали матрицы с углом заходной части 120° и высотами 15 мм (для диаметра 3 мм) и 20 мм (для диаметра 5 мм).

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X`TRA. Анализ структуры полученного стержня осуществляли при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Carl Zeiss Ultrapluss. Твердость измеряли на твердомере TH500-01 при нагрузке 60 Н по шкале *HRA*. Измерение предела прочности при изгибе проводили на Instron 1195 согласно ГОСТ 20419-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важных технологических параметров метода СВС-экструзии, существенным образом влияющим на способность композиционного материала к пластическому деформированию и, как следствие, к экструзии, является время задержки t_{3} , которое отсчитывается от момента инициирования химической реакции и до момента приложения давления. На основе экспериментальной зависимости длины экструдированного стержня от t_3 (рис. 1, *a*) установлены оптимальные интервалы, при которых длина экструдированного стержня максимальна (см. рис. 1, а, пунктирные линии). Эти зависимости носят экстремальный характер. При малых значениях t₃ синтезированный материал не успевает консолидироваться и выдавливается в виде отдельных частей, а при больших t_3 материал остывает, теряет свои пластичные свойства и экструзия прекращается.

Зависимость длины экструдированного стержня от скорости плунжера пресса также является экстремальной (рис. 1, б). При малых скоростях материал остывает и теряет свои пластичные свойства в большей степени, чем при больших скоростях. При этом следует отметить, что существует предельное значение скорости плунжера пресса, при превышении которой длина экструдированного стержня резко падает. Это больше заметно при экструзии стержней с меньшим диаметром (3 мм), так как скорость остывания после экструдирования у них выше, чем у стержней большего диаметра (5 мм).



Рис. 1. Зависимость длины экструдированного стержня диаметром 3 (1) и 5 мм (2) от t_3 (*a*), скорости плунжера (*б*) и давления прессования (*в*)

В отличие от предыдущих, зависимость длины экструдированного стержня от давления прессования имеет пороговое значение (рис. 1, е). При давлении до 50 МПа зависимость имеет линейный характер: с увеличением давления прессования увеличивается длина экструдированного стержня. При повышении давления прессования более 50 МПа оно уже не оказывает влияния на длину стержня. Синтезированный материал имеет пластичные свойства в определенном температурном диапазоне, поэтому для его деформирования достаточно относительно невысокого давления (менее 50 МПа).

Установлено, что в зависимости от диаметра полученного стержня фазовый состав и параметры кристаллических решеток не изменяются (табл. 1, рис. 2). Материал состоит из 4 фаз: TiC, $Cr_{0,2}Ti_{0,8}C$, $Cr_{1,12}Ni_{2,88}$, Ni. При съемке рентгенограмм на малых углах дополнительно была выявлена упрочняющая фаза Cr_3C_2 в небольшом количестве (3 мас. %).
НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ



Таблица 1. Параметры кристаллических решеток

Рис. 2. Результаты РФА полученных стержней диаметром 3 (1) и 5 мм (2)

Микроструктура полученных материалов (рис. 3) представлена в виде округлых зерен ТіС (см. рис. 3, темные области), расположенных в матрице (Cr₁₁₂Ni_{2.88}) и никеля. Средний размер зерен ТіС для стержней диаметром 3 и 5 мм составил 3,8 мкм. Данное сходство в размере зерен является следствием того, что при формировании микроструктуры происходил равномерный отвод тепла от зоны Z1 (самой горячей) к зоне Z3 (самой холодной). Местами в объеме материала наблюдаются области с упрочняющей фазой карбида хрома (см. рис. 3, темно-серые области). Наличие в материале комплексной матрицы позволяет повысить жаропрочность, пластичность и стабильность формы [11]. Аналогичный композиционный материал широко применяется в работе деталей и узлов в агрессивных средах [12-14].

Измеренные значения физико-механических свойств полученных материалов находятся на уровне значений для вольфрамовых и безвольфрамовых твердых сплавов (табл. 2). Предел прочности при изгибе у полученных материалов зависит от их пористости и составляет от 1080 (пористость 1,5 %) до 1800 МПа (пористость ме-



Рис. З. Микроструктура полученных стержней

Таблица 2. Физико-механические характеристики полу	ученных материалов в сравнении с аналогами
--	--

Название	Химический состав, мас. %	Предел прочности при изгибе, МПа	Тверндость HRA	Плотность, кг/м ³
СТИМ-2/30HX[M]	68TiC-20Cr _{1,12} Ni _{2,88} -9Ni-3Cr ₃ C ₂	1080-1800	85,5	5,6-5,8
TH20	74TiCN-6,5Mo-19,5Ni	1050	90	5,5-6,0
BK3	97WC-3Co	1176	89,5	15,0–15,3
BK6	94WC-6Co	1519	88,5	14,6–15,0
BK8	92WC-8Co	1670	87,5	14,6
T30K4	30TiC-66Co-4WC	980	92	9,5–9,8
T15K6	15Ti-79Co-6WC	1176	90	11,1–11,6

36

нее 0,5 %). Учитывая, что пористость и, как следствие, физико-механические свойства регулируются технологическими параметрами метода СВС-экструзии, в результате их изменения можно получать материал с заданной структурой и набором свойств.

Полученный металлокерамический материал предполагается использовать в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки на поверхность шиберного затвора. Повышенные физико-механические характеристики электродного материала позволят увеличить в разы износостойкость обрабатываемых деталей при их работе при повышенных температурах и воздействиях агрессивных сред.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом CBC-экструзии был получен новый металлокерамический материал на основе карбидов титана и хрома с комплексной связкой,

Библиографический список

1. *Franco-Rendon, C. M.* Failure analysis of fillet welds with premature corrosion in 316L stainless steel slide gates using constitution diagrams / *C. M. Franco-Rendon, H. Leon-Henao, A. D. Bedoya-Zapata* [et al.] // UIS INGENIERIAS. — 2020. — Vol. 19. — P. 141–148.

2. *Lee, H. J.* Thermal stress cracking of slide-gate plates in steel continuous casting / *H. J. Lee, B. G. Thomas, S. H. Kim* // Metall. Mater. Trans. B. — 2016. — Vol. 47. — P. 1453–1464.

3. *Lee, J. H.* Study on burr formation and tool wear in drilling CFRP and its hybrid composites / *J. H. Lee, J. C. Ge, J. H. Song* // Appl. Sci.-Basel. — 2021. — Vol. 11. — Article № 384.

4. *Tian, Y. B.* Development of novel high-shear and lowpressure grinding tool with flexible composite / *Y. B. Tian, L. G. Li, J. G. Han* [et al.] // Mater. Manuf. Process. — 2020. — Vol. 36. — P. 479–487.

5. *Zhu, Z. L.* High-quality and high-efficiency machining of stone-plastic composite with diamond helical cutters / *Z. L. Zhu, D. Buck, X. L. Guo* [et al.] // J. Manuf. Process. — 2020. — Vol. 58. — P. 914–922.

6. *Mohring, H. C.* Intelligent lightweight structures for hybrid machine tools / *H. C. Mohring, M. Muller, J. Krieger* [et al.] // Prod. Eng.-Res. Dev. — 2020. — Vol. 14. — P. 583—600.

7. Asnaashari, S. Preparation and characterization of composite WC/Co through rapid omnidirectional compaction / S. Asnaashari, M. Ghambari // J. Alloys Compd. — 2021. — Vol. 859. — Article № 157764.

8. *Laptiev, A.* Some trends in improving WC-Co hardmetals. II. Functionally graded hardmetals / *A. Laptiev //* Powder Metall. Met. Ceram. — 2019. — Vol. 58. — P. 170–183.

состоящей из нихрома и никеля. Установлены оптимальные технологические параметры CBCэкструзии (время задержки перед приложением давления, давление прессования, скорость перемещения плунжера пресса) для получения стержней максимальной длины. Установлено, что с изменением диаметра экструдированного стержня микроструктура, фазовый состав и параметры кристаллических решеток фаз в материале не изменяются.

Полученный материал является перспективным для его использования в качестве электродов для нанесения защитных покрытий методами электроискрового легирования и электродуговой наплавки на поверхность шиберного затвора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — докторов наук № МД-2909.2021.4.

* * *

9. **Mohanavela**, V. Microstructure and mechanical properties of hard ceramic particulate reinforced AA7075 alloy composites via liquid metallurgy route / V. *Mohanavel*, S. Suresh Kumar, T. Sathish [et al.] // Mater. Today: Proceed. — 2018. — Vol. 5. — P. 26860—26865.

10. **Stolin, A. M.** SHS extrusion: an overview / A. M. Stolin, P. M. Bazhin // Int. J. Self Propag. High Temp. Synth. - 2014. - Vol. 23. - P. 65-73.

11. **Zhang, W.** Evolution of microstructure in TiC/NiCr cermet induced by electropulsing / W. Zhang, M. L. Sui, Y. Z. Zhou [et al.] // J. Mater. Res. — 2003. — Vol. 18. — P. 1543–1550.

12. *Li, J. L.* Intergranular passivation of the TiC coating for enhancing corrosion resistance and surface conductivity in stainless-steel bipolar plates / *J. L. Li, Z. L. Xu, Y. J. Li* [et al.] // J. Mater. Sci. — 2021. — Vol. 56. — P. 8689–8703.

13. **Акимов, В. В.** Жаростойкость безвольфрамовых твердых сплавов TiC-TiNi в зависимости от объемного состава композиции при нагреве до высоких температур / В. В. Акимов, А. Ф. Мишуров, Е. В. Акимова // Изв. вузов. Черная металлургия. — 2016. — Т. 59. — С. 688-691.

Akimov, V. V. Heat resistance of tungstenfree TiC– TiNi hard alloys in dependence on volumetric compound of composition at heating up to high temperatures / V. V. *Akimov, A. F. Mishurov, E. V. Akimova //* Izvestiya. Ferrous Metallurgy. — 2016. — Vol. 59. — P. 688–691.

14. *Saeedi, R.* Optimization and characterization of laser cladding of NiCr and NiCr-TiC composite coatings on AISI 420 stainless steel / *R. Saeedi, R. Razavi, S. Bakhshi* [et al.] // Ceram. Int. — 2021. — Vol. 47. — P. 4097–4110.■

Получено 05.04.21

© М. С. Антипов, А. П. Чижиков, А. С. Константинов, П. М. Бажин, 2021 г.

К. т. н. **Н. В. Титов**¹ (^{||}), д. т. н. **А. В. Коломейченко**², к. т. н. **Р. Ю. Соловьев**², к. т. н. **П. В. Чумаков**³

- ¹ ФГБОУ ВО «Орловский государственный аграрный университет имени Н. В. Парахина», г. Орел, Россия
- ² ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский автомобильный и автомоторный институт «НАМИ», Москва, Россия
- ³ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева», г. Саранск, Россия

УДК 621.1.016 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УПРОЧНЯЮЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Приведены результаты исследования влияния температуры на теплофизические характеристики металлокерамических покрытий, сформированных карбовибродуговым упрочнением (КВДУ). Установлено, что при увеличении температуры от 25 до 970 °С коэффициент теплопроводности λ покрытий изменяется в диапазоне от 18,1 до 24,0 Вт/(м·К), удельная теплоемкость *с* покрытий в диапазоне от 560 до 895 Дж/(кг·К), а коэффициент температуропроводности *а* практически не изменяется, его среднее значение составляет 5,1·10⁻⁶ м²/с. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при моделировании формирования металлокерамических покрытий высокого качества способом КВДУ.

Ключевые слова: металлокерамическое покрытие, теплофизические характеристики, коэффициент теплопроводности, удельная теплоемкость, коэффициент температуропроводности, карбовибродуговое упрочнение (КВДУ).

введение

Современные тенденции в машиностроении связаны с созданием упрочняющих покрытий на основе новых композиционных металлокерамических материалов, способных значительно повышать эксплуатационные характеристики машин и механизмов за счет использования инновационных ресурсосберегающих технологий при их формировании [1–8].

Из числа известных способов создания упрочняющих металлокерамических покрытий на рабочих поверхностях изделий машиностроения значительный интерес в настоящее время представляет способ карбовибродугового упрочнения (КВДУ) [9–15]. Первый этап КВДУ основан на формировании на упрочняемой поверхности равномерного слоя многокомпонентной пасты. После полимеризации пасты осуществляется ее расплав с применением вибрирующего угольного электрода. Процесс формирования

> ⊠ H. B. Титов E-mail: oqau@mail.ru

металлокерамического покрытия с высокими физико-механическими свойствами и триботехническими параметрами осуществляется за счет горения электрической дуги. Основным преимуществом способа КВДУ является стабильное горение электрической дуги между материалом электрода и поверхностью упрочняемой детали.

На данный момент всесторонние исследования теплофизических параметров упрочняющих металлокерамических покрытий, получаемых методом КВДУ, не проводились. Недостаток данных по теплофизическим параметрам КВДУ делает невозможным проведение полномасштабного математического моделирования процесса зажигания и устойчивого горения электрической дуги.

Цель настоящей работы — определение коэффициентов теплопроводности λ и температуропроводности *a*, а также удельной теплоемкости *c* упрочняющих металлокерамических покрытий, формируемых способом КВДУ.

ОБЪЕКТ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

При формировании упрочняющих металлокерамических покрытий использовали многокомпонентную пасту, содержащую 60 % порошка ПР-НХ17СР4, 30 % карбида бора, остальное криолит. В связи с широким использованием водного раствора клея ПВА в процессах формирования покрытий способом КВДУ указанный раствор выбран в качестве связующего вещества [9–11, 13–15]. Процесс формирования упрочняющих металлокерамических покрытий осуществляли на установке ВДГУ-2, он состоял из двух этапов: равномерного нанесения пасты на образцы, изготовленные из легированной стали 65Г (толщина слоя 2 мм), и сушки образцов при 80–85 °С.

Теплофизические характеристики исследуемых покрытий определяли с применением Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method (ASTM E 1461) [16–19].

Исследования проводили в среде аргона с помощью измерителя теплофизических параметров твердых тел LFA457 MicroFlash компании NETZSCH при 25-970 °C. Метод наименьших квадратов применяли для получения регрессионных уравнений [20, 21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании теплопроводности металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ, установлено, что с увеличением температуры λ также увеличивается (см. таблицу). Так, при 25 °C среднее значение λ покрытия составляет 18,1 Вт/(м·К), а при 970 °С — 24,0 Вт/(м·К). Таким образом, с повышением температуры до наибольшей λ возрастает в среднем на 33 %.

Полученные результаты позволяют условно описать влияние температуры на λ металлокерамического покрытия в виде линейной зависимости:

$$\lambda = \lambda_0 + k_{\lambda} t, \tag{1}$$

где λ_0 и k_{λ} — коэффициенты уравнения регрессии, определяемые с использованием следующих зависимостей:

$$\lambda_0 = \frac{\sum_{i=1}^n \lambda_i - k_\lambda \sum_{i=1}^n t_i}{n},\tag{2}$$

$$k_{\lambda} = \frac{n \sum_{i=1}^{n} \lambda_{i} t_{i} - \sum_{i=1}^{n} \lambda_{i} \sum_{i=1}^{n} t_{i}}{n \sum_{i=1}^{n} t_{i}^{2} - \left(\sum_{i=1}^{n} t_{i}\right)^{2}}.$$
(3)

Выполнив расчеты с использованием соотношений (2) и (3), получаем следующую зависимость:

$$\lambda = 17,9 + 0,0064t.$$

Графическая зависимость λ от температуры показана на рисунке, *а*.



Графическая зависимость λ (*a*) и *с* (б) покрытия от температуры

Результаты исс	ледования т	геплофизически	х параметров	металлокерам	ических покрыт	ИЙ

Температура,	λ, Βτ/(м·К), образцов		<i>с,</i> Дж/(кг·К), образцов	<i>а</i> , 10 ⁻⁶ м²/с, образцов	
°C	1	2	1	2	1	2
25	16,10	18,36	562	517	4,97	6,18
100	16,96	19,81	595	557	4,95	6,21
200	18,13	20,98	635	593	4,98	6,15
300	19,04	21,75	680	632	4,87	5,98
400	19,78	22,12	731	681	4,72	5,66
500	19,97	21,85	783	739	4,43	5,14
600	22,02	23,57	881	826	4,34	4,98
700	22,61	23,67	972	904	4,06	4,55
800	21,38	21,91	869	784	4,28	4,87
900	21,66	23,49	827	776	4,57	5,26
970	23,82	26,18	882	856	4,71	5,51

Адекватность гипотезы об однородности дисперсий параллельных испытаний доказана проведенной оценкой однородности дисперсий параллельных опытов образцов с применением критерия Кохрена [20, 21] и уровнем значимости $\alpha = 0,05$. Низкое значение коэффициента вариации (не более 6,5%) значений теплопроводности говорит о незначительном разбросе полученных значений данного параметра исследуемых покрытий.

При исследовании *с* металлокерамических покрытий, сформированных при КВДУ, было установлено, что с увеличением температуры она также значительно увеличивается (см. таблицу). Так, среднее значение *с* покрытия при 25 °C составляет 560 Дж/(кг·К), а при 150 °C — 895 Дж/(кг·К). Таким образом, *с* возрастанием температуры до наибольшей с покрытия увеличивается в среднем на 60 %.

Анализ полученных данных показал, что зависимость *с* покрытия от температуры, как и для λ, может быть принята линейной, описываемой следующим соотношением:

$$c = c_0 + c_{\lambda} t, \tag{4}$$

где c_0 и c_{λ} — коэффициенты уравнения регрессии, определяемые по выражениям, аналогичным выражениям (2) и (3).

Окончательно влияние температуры на *с* металлокерамического покрытия, сформированного при КВДУ, представим в виде зависимости

c = 558 + 0,36t.

Графическое изображение представленной зависимости показано на рисунке, б.

Библиографический список

1. *Голышев, А. А.* Формирование металлокерамических покрытий B₄C-Ti-6AL-4V методом SLM / *А. А. Голышев, А. М. Оришич, А. А. Филиппов* // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2020. — Т. 785, № 11. — С. 39-43.

2. **Фомин, В. М.** Создание металлокерамических структур на основе Ті, Ni, WC и В₄С с применением технологии лазерной наплавки и холодного газодинамического напыления / В. М. Фомин, А. А. Голышев, В. Ф. Косарев [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2019. — Т. 22, № 4. — С. 5–15.

3. *Stolin, A. M.* Deposition of protective coatings by electric arc cladding with SHS electrodes / *A. M. Stolin, P. M. Bazhin, M. V. Mikheyev* [et al.] // Welding International. — 2015. — Vol. 29, № 8. — P. 657–660.

4. **Леонтьев**, **Л. Б.** Управление формированием композиционных износостойких металлокерамических покрытий на поверхностях трения деталей / *Л. Б. Леонтьев*, *Н. П. Шапкин, А. Л. Леонтьев* [и др.] // Фундаментальные исследования. — 2012. — № 11-3. — С. 630-635.

5. Дорохов, А. С. Повышение износостойкости покрытий, полученных при ТВЧ-борировании с модификацией интерметаллидами систем Fe-Al и Ni-Al / A. C. Адекватность гипотезы об однородности дисперсий параллельных испытаний доказана проведенной оценкой однородности дисперсий параллельных опытов образцов с применением критерия Кохрена [20, 21] и уровнем значимости $\alpha = 0,05$. Коэффициент вариации удельной теплоемкости *с* в рассматриваемом диапазоне температур составляет в среднем 8,1 %, т. е. данный параметр достаточно стабилен.

Из анализа полученных результатов исследования следует, что *a*, в отличие от остальных его теплофизических характеристик, почти не зависит от температуры (см. таблицу).

Адекватность гипотезы об однородности дисперсий параллельных испытаний доказана проведенной оценкой однородности дисперсий параллельных опытов образцов с применением критерия Кохрена [20, 21] и уровнем значимости α = 0,05.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диапазон температур исследования теплофизических характеристик металлокерамических покрытий, формируемых способом КВДУ, составил 25–970 °С. Установлено, что при увеличении температуры до наибольшей λ покрытий возрастает от 18,1 до 24,0 Вт/(м·К), *с* покрытий также возрастает от 560 до 895 Дж/(кг·К); *а* изменяется незначительно, его среднее значение составляет 5,1·10⁻⁶ м²/с.

Полученные зависимости основных теплофизических характеристик покрытий от температуры могут быть использованы при моделировании процессов формирования металлокерамических покрытий высокого качества способом КВДУ.

Дорохов, В. Ф. Аулов, В. П. Лялякин [и др.] // Технология машиностроения. — 2020. — № 2. — С. 23–33.

6. **Руденская, Н. А.** Эффекты упрочнения металлокерамических покрытий в процессе их формирования / *Н. А. Руденская, Г. П. Швейкин, В. А. Гулецкий* // Доклады Академии наук. — 2010. — Т. 433, № 6. — С. 776–779.

7. Гальченко, Н. К. Особенности формирования структуры и свойства металлокерамических покрытий, полученных нитридо-плазменной технологией / Н. К. Гальченко, В. П. Самарцев, С. И. Белюк [и др.] // Проблемы черной металлургии и материаловедения. — 2010. — № 1. — С. 60-64.

8. *Сухочев, Г. А.* Технологическое обеспечение качества нанесения защитных покрытий комбинированной обработкой / *Г. А. Сухочев, О. Н. Кириллов, Д. М. Небольсин* [и др.] // Упрочняющие технологии и покрытия. — 2010. — Т. 68, № 8. — С. 39–44.

9. *Kolomeychenko, A. V.* The microstructure of composite cermet coatings produced by carbo-vibroarc surfacing / *A. V. Kolomeychenko, N.V. Titov, V.V. Vinogradov* [et al.] // Welding International. — 2017. — Vol. 31, № 9. — P. 739–742. https://doi.org/10.1080/09507116.2017.1318494.

10. *Sharifullin, S. N.* Surface hardening of cutting elements agricultural machinery vibro arc plasma / *S. N.*

Sharifullin, N. R. Adigamov, N. N. Adigamov [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2016. — Vol. 669, $\mathbb{N} = 1$. — Article $\mathbb{N} = 012049$.

11. **Щицын, В. Ю.** Технология вибродугового упрочнения с использованием ферродобавок применительно к условиям Республики Куба / В. Ю. Щицын, Э. С. Э. Кастелл, А. А. Волков // Вестник ФГОУ ВПО «МГАУ имени В. П. Горячкина». — 2018. — № 5. — С. 35–39.

12. Шарифуллин, С. Н. Трибологические исследования поверхностей деталей из стали 65Г, упрочненных плазменными методами / С. Н. Шарифуллин, Н. Р. Адигамов, Е. Ю. Кудряшова [и др.] // Технический сервис машин. — 2019. — Т. 136, № 3. — С. 120-127.

13. **Titov**, **N. V.** Investigation of the hardness and wear resistance of working sections of machines hardened by vibroarc surfacing using cermet materials / N. V. Titov, A. V. Kolomeichenko, V. N. Logachev [et al.] // Welding International. — 2015. — Vol. 29, No 9. — P. 737–739.

14. **Титов, Н. В.** Особенности строения композиционных металлокерамических покрытий, формируемых с использованием многокомпонентных паст на железной основе / Н. В. Титов, А. В. Коломейченко, П. М. Бажин [и др.] // Композиты и наноструктуры. — 2019. — Т. 11, № 2. — С. 64-68.

15. **Коломейченко, А. В.** Повышение износостойкости металлокерамических покрытий, нанесенных методом карбовибродугового упрочнения / А. В. Коломейченко, И. Н. Кравченко, М. Н. Ерофеев [и др.] // Проблемы машиностроения и автоматизации. — 2019. — № 4. — С. 69-74. 16. **Байков, В. И.** Теплофизика. Термодинамика, статистическая физика, физическая кинетика. Т. 1. / В. И. Байков, Н. В. Павлюкевич, А. К. Федотов [и др.]; под ред. О. Г. Пенязькова. — Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. — 400 с.

17. **Пономарев, С. В.** Теоретические и практические аспекты теплофизических измерений : монография / *С. В. Пономарев, С. В. Мищенко, А. Г. Дивин* ; в 2-х кн. Кн. 1. — Тамбов : Изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2006. — 204 с.

18. **Вакулин, А. А.** Теплофизика и теоретическая теплотехника : уч. пособие / А. А. Вакулин. — Тюмень : Изд-во Тюменского государственного университета, 2019. — 196 с.

19. **Титов, Н. В.** Теплофизические характеристики многокомпонентных паст для нанесения упрочняющих покрытий / *Н. В. Титов, А. В. Коломейченко, В. Л. Басинюк* [и др.] // Клеи. Герметики. Технологии. — 2020. — № 12. — С. 2–7. DOI: 10.31044/1813-7008-2020-0-12-2-7.

20. **Ивченко, Г. И.** Математическая статистика : учебник / Г. И. Ивченко, Ю. И. Медведев. — М. : Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2014. — 352 с.

 Горяинов, В. Б. Математическая статистика / В. Б. Горяинов, И. В. Павлов, Г. М. Цветкова [и др.]. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2001. — 424 с. ■ Получено 22.03.21 © Н. В. Титов, А. В. Коломейченко,

9 П. Б. Татов, А. Б. Положеа ченко, Р. Ю. Соловьев, П. В. Чумаков, 2021 г.



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Тематика конгресса:

- Передовые наноматериалы, наночастицы, материаловедение и нанотехнологии
- Молекулярные нанотехнологии и передовые биома териалы и биоустройства
- 2D- и 3D-материалы, «умные материалы»
- Полимеры и аналитическая химия
- Применение нанотехнологий в науке и в разных отраслях, в защите окружающей среды
- Наноструктуры, наноустройства и наносенсоры
- Материаловедение и химия материалов, нанофизика, наука и инженерия полимеров
- Нанотехнологический риск и безопасность
- Материалы для экологически чистых технологий и передовой керамики, композитные материалы www.nanotechnologyexpo.conferenceseries.com

К. т. н. В. И. Кулик¹ (🖾), к. т. н. А. С. Нилов¹, к. т. н. Е. А. Богачев², Н. В. Ларионов²

 ФГБОУ ВПО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» имени Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия
 АО «Композит», г. Королев Московской области, Россия

УДК 666.762.85:621.791.3

МЕТОДЫ ПАЙКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕРАЗЪЕМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С МЕТАЛЛАМИ (Обзорная статья)

Проведен анализ использования методов пайки для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбидокремниевых керамоматричных композитов (КМК) с металлами. Рассмотрены основные проблемы при соединении КМК с металлами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов, существенным различием ТКЛР КМК и металлов и образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов традиционной и диффузионной пайки для соединения КМК типа C_f/SiC с металлическими сплавами на основе Ni, Nb, Ti, Mo и нержавеющей стали. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и технологические режимы процессов пайки. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные соединения деталей из KMK и различных металлов.

Ключевые слова: неразъемные соединения, пайка, диффузионное соединение, припои, керамоматричные композиты, карбидокремниевая матрица, тугоплавкие сплавы.

введение

овременные высокотемпературные материа-Слы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности — энергетике, авиационной, ракетно-космической, автомобильной и др. Эти материалы, как правило, эксплуатируются в экстремальных условиях с высокими уровнями механических и тепловых нагрузок. Наиболее перспективны волокнистоармированные композиционные материалы (КМ) на основе керамических матриц (керамоматричные композиты — КМК). Эти материалы характеризуются комплексом уникальных эксплуатационных свойств: низкой плотности, высокой прочности, износостойкостью, стойкостью к механическим и тепловым ударным нагрузкам, термо- и коррозионной стойкостью и др. [1]. Они способны функционировать в условиях воздействия высоких температур, абразивосодержащих, агрессивных и радиационных сред. Наиболее широкое применение в настоящее время получили КМК с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами (КМК системы C_f/SiC) [2].

> ⊠ В. И. Кулик E-mail: victor.i.kulik@gmail.com

Технологии, используемые для получения КМК. позволяют создавать изделия достаточно сложной геометрической формы. Однако на практике часто возникают ситуации, связанные с необходимостью либо формирования инженерной конструкции большого размера и более сложной формы, либо придания изделию специальных эксплуатационных свойств. В большинстве случаев данные проблемы решаются путем присоединения КМК к металлам, монолитной керамике, углеграфитовым материалам или композитам с углеродной и керамической матрицей. В настоящее время наиболее широкое практическое применение нашли соединения КМК - металл [3, 4]. К таким соединениям предъявляются следующие требования: высокая механическая прочность при высоких температурах и в агрессивных средах, высокая стойкость к окислению, высокая стабильность при эксплуатации и низкая стоимость производства.

Изготовление сложных изделий и узлов требует применения надежных технологий интеграции, позволяющих соединять более мелкие, геометрически простые детали из КМК и металлов. На сегодняшний день существуют четыре основных метода соединения таких материалов: механическое, адгезионное (клеевое), диффузионное соединение и пайка (или их комбинации). Два последних метода (реализующие в основном твердо- и жидкофазные процессы) были разработаны для применения в экстремальных условиях и обеспечивают создание надежных и прочных высокотемпературных соединений.

Пайка, широко используемая для соединения металла с металлом, в настоящее время все более часто используется для изготовления пар металл - керамика, в том числе и для соединения КМК с металлами. В методах пайки используют припой (на основе металлов и сплавов) с более низкой температурой плавления, который при плавлении смачивает две твердые поверхности соединяемых деталей, а при затвердевании устанавливает между ними прочную связь (рис. 1, а). Среди методов пайки КМК и металлов можно выделить два вида [3]: 1 — металлизация поверхности композита C_f/SiC с последующей пайкой обычными припоями (метод, известный как непрямая пайка) и 2 — смачивание поверхности КМК непосредственно с использованием активного металла (метод, известный как реактивная пайка). В настоящее время более широкое применение нашел метод реактивной пайки.

Метод диффузионного соединения часто рассматривается как разновидность пайки, реализуемой в виде процесса твердофазного соединения, в котором два материала соединяются вместе посредством взаимной диффузии атомов через поверхность раздела. Этот метод широко используется для соединения керамики с металлами, включая соединение керамических композитов С_f/SiC с металлами. КМК и металлы контактируют друг с другом при высоких температурах и давлении в вакууме или инертной атмосфере (рис. 1, б). Диффузионная связь между материалами может быть достигнута как с использованием промежуточного слоя, так и без него. Применение промежуточного слоя, как правило, приводит к уменьшению растрескивания границы раздела, снижению остаточных термических напряжений и повышению прочности соединения.

Цель настоящей работы — анализ практического опыта использования методов пайки для получения высокотемпературного неразъемного соединения КМК типа C_f/SiC с металлами.

ОСОБЕННОСТИ ПАЙКИ КМК И МЕТАЛЛОВ

Качество пайки КМК с разными материалами, в том числе и ее принципиальная возможность, требует учета большого количества факторов: типов соединяемых материалов и их физикомеханических, теплофизических и химических свойств, типов припоя, технологических условий пайки (температуры, давления, времени пайки, наличия вакуума или инертной среды), характеристик поверхности перед пайкой и других условий. Свойства КМК, помимо их состава и структуры армирования, во многом определяются методом изготовления. В настоящее время для получения КМК с SiC-матрицей используются три основных технологических метода [5]:



Рис. 1. Схемы метода пайки (*a*) и метода диффузионного соединения (*б*) [3]

– жидкофазные технологии, основанные на высокотемпературном пиролизе кремнийорганических связующих, которыми пропитывают пористый каркас (процессы *PIP* — Polymer Infiltration and Pyrolysis). Процесс получения КМК по данной полимерной технологии включает стадии пропитки волокнистой заготовки жидким олигомером, придания заготовке соответствующей формы, отверждения низкомолекулярного олигомера, высокотемпературной термообработки предкерамического полимера, в результате деструкции которого образуется твердый остаток, обогащенный SiC;

– метод жидкофазного силицирования, основанный на механизме реакционного спекания материала пористой заготовки, в состав которой, помимо волокнистых наполнителей, обязательно входят углеграфитовые компоненты (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration). В процессе LSI расплав Si под действием капиллярных сил инфильтруется через пористую заготовку, в объеме которой в результате химического взаимодействия между расплавом и углеграфитовым материалом заготовки образуется конечный продукт (SiC);

- газофазные методы, основанные на уплотнении пористых сред в процессе фильтрации газообразных химических реагентов, их термического разложения и осаждения матричного материала на поверхности пор (процесс CVI — Chemical Vapor Infiltration) или на поверхности волокон для волокнистых преформ.

Каждый из этих трех методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит к получению КМК, различающихся как составом и структурой, так и свойствами. При этом, как правило, существенно различаются и физико-химические характеристики получаемых поверхностей композита. Так, для технологий *CVI* и *PIP* характерно наличие достаточно большой остаточной (в том числе и открытой) пористости (порядка 10–15 %), в то время как КМК, полученные по технологии *LSI*, практически беспористы (менее 3 %) [5]. Наличие большого количества поверхностных пор, помимо увеличения площади реакционного контакта, обеспечивает также механическую связь за счет заполнения пор паяющим составом. Кроме того, получаемые по разным технологиям КМК имеют и разный химический состав матрицы в поверхностных слоях: в процессах *CVI* образуется практически чистая карбидокремниевая матрица стехиометрического состава; в процессах *PIP* матрица, как правило, имеет нестехиометрический состав с преобпаданием атомов С или Si; еще более сложный состав имеет матрица, получаемая в процессах *LSI* (она включает SiC и остаточные Si и C). Эти особенности химического состава КМК необходимо учитывать при оценке реакционной способности компонентов припоя.

Существующие различия в физических, химических и механических свойствах между компонентами C_f/SiC (углеродные волокна и матрица) и металлами приводят к ряду проблем при соединении КМК с металлами [3]. Во-первых, из-за разной природы химических связей компонентов КМК и металлов поверхность C_f/SiC плохо смачивается расплавами большинства металлов (SiC-компоненты слабо смачиваются, а углеродные компоненты очень плохо), что создает трудности при пайке. Во-вторых, существенное различие ТКЛР КМК и металлов приводит к возникновению остаточных напряжений на стыке материалов и, как следствие, к дефектам в соединении. В-третьих, на границе раздела могут протекать различные химические реакции, приводящие к образованию веществ с высокой твердостью, что обычно является причиной хрупкого разрушения соединения при ударных нагрузках (например, во время обработки).

При пайке КМК с металлами, имеющими существенно больший ТКЛР, чем C_f/SiC, желательно в зону пайки вводить промежуточные компенсирующие слои из разных металлов, чтобы обеспечивать ступенчатое компенсирование растягивающих напряжений при нагреве от слоя к слою [6]. Причем для каждой соединяе-

Таблица	1.	Припои	для	пайки	углеродсодержа-
щих мат	ер	иалов			

Наименование	Содержание компонентов, %	Температура пайки, °С
Copper-ABA®	Cu–3Si–2Al–2,25Ti	1025-1050
Nioro [®] -ABA™	Au-15,5Ni-1,75V-0,75Mo	970-1020
Ticuni®	Ti–15Cu–15Ni	960-1100
Ticuni-60®	Ti–15Cu–25Ni	920-980
Silver-ABA®	Ag-5Cu-1Al-1,25Ti	920-950
Ticusil®	Ag–26,7Cu–4,5Ti	920-960
Cusil-ABA®	Ag-35,2Cu-1,75Ti	830-850
Cusin-1-ABA®	Ag-34,2Cu-1Sn-1,75Ti	810-860
Incusil [®] -ABA™	Ag-27,2Cu-12,5In-1,25Ti	720-750
BrazeTec®-CB1	Ag–19,5Cu–5In–3Ti	850-950
BrazeTec®-CB4	Ag–26,5Cu–3Ti	850-950
BrazeTec®-CB10	Ag-25,2Cu-10Ti	850-950
TiBraze® 375	Ti-37,5Zr-15Cu-10Ni	850-900
Hi-Temp 095	Cu-9,5Ni-38Mn	950-1090

мой пары должны разрабатываться свои самостоятельные промежуточные композиции, отличающиеся типами применяемых металлов, толщинами слоев и их расположением. Другими вариантами снижения межслоевых напряжений при нагреве может быть применение в качестве промежуточного слоя гофрированного металла или вспененного металлического материала [7], а также введение в порошковый припой порошка SiC [8].

По реакционной способности SiC с металлами можно выделить две группы: металлы (Ni, Co, Fe и т.д.), которые реагируют только с Si, и активные металлы (Zr, Ti, Hf, Mn и др.), способные реагировать как с Si, так и с C [9]. Активные металлы хорошо смачивают С и SiC, активно реагируют с углеродом, создавая различного вида карбиды, способствуя образованию прочного паяного соединения. Чем больше активного металла в припое, тем выше качество паяного соединения, но, с другой стороны, соединение становится более хрупким, увеличивается деградация углеродных волокон, и в зоне пайки появляются остаточные напряжения. В качестве наполнителей к активным металлам используют Си или Сu-Ag. Кроме того, дополнительно к наполнителям могут вводиться Ni, Be, Cr, V, In, Co, W.

Сплавы Cu-Ag-Ti являются наиболее приемлемыми припойными сплавами для пайки соединений керамика – металл. Существует достаточно много припоев для пайки KMK, отличающихся типами и долями активных добавок и наполнителей (сажа, графит, углеродные волокна, SiC и др.). Припои могут быть изготовлены в виде паст, лент различной толщины, порошков. В табл. 1 приведены наиболее часто применяемые активные припои для пайки углеродсодержащих материалов, к которым относятся и KMK, армированные углеродными волокнами [10].

Прочность соединения КМК – металл существенно повышается при создании рельефных поверхностей на паяемых деталях вследствие повышения площади контакта и уменьшения концентрации напряжений на границах раздела C_f/SiC – припой – металл [11].

ПАЙКА КМК И МЕТАЛЛОВ

Пайка композита C_f/SiC с ниобиевыми сплавами

Пайку C_f/SiC с ниобиевыми сплавами осуществляют различными типами припоев с различной организацией структуры. В работе [12] диффузионную пайку C_f/SiC, полученного методом *CVI*, с ниобиевым сплавом C-103 (89 % Nb, 10 % Hf, 1 % Ti) осуществляли с помощью фольги из Ti и Cu толщиной 40 и 240 мкм соответственно. Причем титановая фольга прилегала к KMK, а медная — к ниобиевому сплаву. Пайку Ti-Cu

44

фольгой осуществляли по двухэтапному вакуумному процессу: выдержка при 800 °С в течение 30 мин при давлении 6 МПа и далее при 1020 °С в течение 8–120 мин при давлении 0,01–0,05 МПа. При этом была получена прочность при сдвиге 34,1 МПа (выдержка 60 мин). Увеличение выдержки при 1020 °С до 200 мин приводит к снижению сдвиговой прочности до 11 МПа. Соединение КМК с титановой фольгой протекает путем образования химических соединений в виде двух слоев по химическим реакциям:

 $SiC + Ti \rightarrow TiC + Si$,

 $Ti + Si + TiC → Ti_5Si_3C_x$ — слой A у КМК,

Ті + Si → Ті₃Si — слой B внутри Ті–Си сплава на границе слоя A.

Для диффузионной пайки C_f/SiC с ниобиевым сплавом может использоваться фольга из Ті и Ni. Такую пайку в работе [13] проводили в вакууме с укладкой фольги толщиной 80 мкм по схеме Ті/Ni/Ti/Ni/Ti. Оптимальные показатели соединения были получены при пайке при 1180 °С в течение 20 мин. Прочность соединения как в зоне контакта с поверхностями паяной пары, так и в интерфазе обеспечивалась за счет химических связей чередующихся химических соединений. Кроме того, прочность соединения дополнительно повышалась за счет проникновения материала припоя в поровые каналы КМК, полученного по технологии PIP. Прочность при сдвиге составила 188 МПа при 20 °С и 128 МПа при 800 °С. На рис. 2 показано распределение химических соединений в зоне контакта с КМК и Nb.

В работе [14] для диффузионного соединения C_f/SiC с ниобиевым сплавом использовали аморфную фольгу Ti-Zr-Cu-Ni и фольгу Ti. В процессе пайки было обнаружено растворение Ti из титановой фольги и Nb из подложки в аморфном припое. Высокое содержание образующегося в паяном шве твердого раствора (Ti, Nb) благоприятно сказывается на качестве соединения из-за его низкого модуля упругости и хорошей деформируемости. Максимальный предел прочности при сдвиге составляет 121 МПа при 20 °C и 83 МПа при 600 °C.

Для соединения C_f/SiC с ниобиевым сплавом методом традиционной пайки могут использоваться различные типы припоев, например Ti-Ni-Nb (39,4-39,4-21,2 мас. %) [15]. Пайку Ti-Ni-Nb припоем выполняли в вакууме при 1220 °C в течение 20 мин, предел прочности при сдвиге составил 149 МПа при комнатной температуре и 73 МПа при 800 °C. Прочность соединения обеспечивалась за счет образования карбидов Ti и Nb в зоне контакта припоя с C_f/SiC и эвтектики TiNi-(Nb,Ti) у ниобиевого сплава.

Соединение C_f/SiC с ниобиевым сплавом Nb-1Zr в работе [16] осуществляли припоем Ti-Co-Nb. Результаты показывают, что непре-

рывный реакционный слой (Ti, Nb)С образуется на границе раздела C_f/SiC – припой. В паяном шве наблюдалась эвтектическая структура (TiCo, Nb), в которой были распределены фазы CoNb₄Si. За счет увеличения температуры пайки или увеличения времени выдержки реакционный слой становился толще, а количество CoNb₄Si увеличивалось. Максимальный средний предел прочности соединения при сдвиге 242 МПа был получен при оптимальных режимах пайки (при 1280 °C в течение 10 мин). Сопротивление высокотемпературному сдвигу соединения достигало 202 и 135 МПа при 800 и 1000 °C соответственно.

В работе [17] композит C_f/SiC, полученный по технологии PIP, предварительно покрывали промежуточным покрытием из солевого раствора. Раствор состоял из равновесной смеси NaCl/ KCl с добавлением K₂ZrF₆ и порошка Zr. Изделия из КМК окунали в данную соляную смесь с последующей тепловой обработкой при 1100 °С в течение 3 ч в среде аргона. Прочность соединения КМК с покрытием обеспечивалась за счет проникновения солей в поровые каналы КМК и образования на поверхности различных химических соединений Zr, Zr₃O, ZrC, Zr₂Si. Пайку полученного полуфабриката с ниобиевым сплавом Nb-10Hf-M осуществляли с помощью припоя Ti-Cu-Zr-Ni в вакууме при 930 °С в течение 10 мин. Предел прочности полученного соединения с C_f/SiC при сдвиге обеспечивался за счет диффузии Ті и образования ТіС-связей и составлял 124 МПа



Рис. 2. Распределение химических соединений в зоне контакта с КМК (*a*) и Nb (*б*) [13]

при комнатной температуре и 70 МПа при нагреве до 750 °С и выдержке в течение 5 мин.

Добавка порошкового Ті в припой Ті-Cu-Zr-Ni при пайке C_f/SiC с Nb способствовала росту слоя ТіС на стороне C_f/SiC и слоя β-(Ti,Nb) на стороне Nb [18]. Соединение обладало высоким пределом прочности при сдвиге (121 МПа при 1000 °C в течение 15 мин).

Пайка композита C_f/SiC с титановыми сплавами

Соединение C_f/SiC с титановыми сплавами осуществляется, как правило, Аq-Сu-Тi припоями. Успешное соединение C_f/SiC с титановым сплавом TC4 (Ti-6Al-4V) было проведено в работе [19] с использованием порошкового припоя 94 (72Ад-28Си)-6Ті (мас. %). Металлический порошок припоя перемешивали с добавлением этилового спирта до получения густой пасты, которую наносили на одну из спаиваемых поверхностей с последующей сушкой до полного удаления жидкости. Оптимальные результаты пайки были достигнуты при 900 °С в течение 5 мин в вакууме. Предел прочности при сдвиге полученного соединения составлял 102 МПа. На рис. З показана схема эволюционного изменения химического состава в зоне припоя.

В работе [20] для соединения C_f /SiC, полученного методом *CVI*, с титановым сплавом TC4 применяли Ag-Al-Ti припой. Пайку осуществляли в вакууме при 930 °C в течение 20 мин. При этом был получен предел прочности при сдвиге 84 и 40 МПа при комнатной температуре и при 500 °C соответственно. Основными реакционными продуктами в зоне пайки были TiC, Ti₃SiC₂, Ti₅Si₃, Ag, TiAl и Ti₃Al. Причем реакционные слои TiC + Ti₃SiC₂/Ti₅Si₃ + TiAl формировались у поверхности C_f/SiC, а слои TiAl/Ti₃Al/Ti + + Ti₃Al — около поверхности TC4.

Введение в состав припоя на основе Ті дополнительных карбидообразующих элементов, например Zr для паяющей композиции Ti-Zr-Cu-Ni, обеспечивает более прочное реакционное соединение с C_f/SiC. Образуется более сложный интерслой из Ti₃SiC₂, Ti₅Si₃, (Ti,Zr)C, Ti₂Cu, Cu₁₀Zr₇, Ti(Cu,Ni), обеспечивающий прочное диффузионно-реакционное соединение с титановым сплавом TC4 [21, 22]. Кроме того, в паяющие композиции дополнительно вводили разные порошковые добавки. В работе [21] применяли порошки W (15 об. %), что способствовало, с одной стороны, снижению температурных напряжений в зоне пайки, с другой — упрочнению паяного слоя. Предел прочности при сдвиге такого соединения составил 166 и 96 МПа при 20 и 800 °С соответственно. В работе [22] аналогичную задачу решали порошки TiC, имеющие также низкое значение ТКЛР. Кроме того, с увеличением содержания TiC росла температура пайки, а предел прочности соединения при сдвиге становился выше, достигая значений 224 и 157 МПа при 20 и 800 °С соответственно.

Для улучшения прочностных и деформационных показателей зоны пайки в порошковые припои вводят дополнительные легирующие компоненты. В работе [23] для соединения C_f/SiC, полученного методом CVI, с титановым сплавом Ti-6Al-4V использовали порошок состава 67,6Aq-26,4Cu-6Ti (мас. %) с добавлением в него 10 об. % порошка углерода размером гранул 4 мкм. Толщина слоя припоя для пайки КМК с титановым сплавом составляла 300 мкм. Пайку осуществляли при 900-950 °C в течение 5-30 мин в вакууме при давлении прессования 2,2.10-3 МПа. Соединение КМК с титановым сплавом осуществляли за счет протекания химических реакций на поверхности КМК с образованием карбидов титана типа ТіС и Ti₈C₅. Соединение титанового сплава происходило через образование на поверхности чередующихся эвтектических слоев Ti + Ti₂Cu/Ti₂Cu/TiCu/CuTi₂. Предел прочности при сдвиге полученного соединения составлял (102±21) МПа при 25 °С и (51±13) МПа при 500 °С без порошка углерода и (88±11) МПа при его 10 % добавке в металлический порошок. Повышенный предел прочности при сдвиге при 500 °C объяснялся повышенным содержанием TiC и снижением термического напряжения в зоне пайки.

Для соединения C_f/SiC с титановым сплавом с аналогичным припоем вместо углеродного по-



Рис. 3. Эволюционное изменение химического состава в зоне припоя: *а* — диффузия; *б* — формирование реакционных слоев; *в* — утолщение и затвердевание реакционных слоев [19]

рошка можно добавлять рубленые углеродные волокна в количестве 12 об. % металлического порошка [24]. Режимы пайки аналогичны описанным в работе [23]. Образование повышенного содержания TiC в зоне пайки происходило за счет протекания химической реакции углеродных волокон с титаном в припое. Предел прочности при сдвиге полученного соединения был на 30 % выше, чем при использовании немодифицированного припоя. Введение в металлический припой 67,6Ag-26,4Cu-6Ti порошка SiC снижает температурные напряжения в зоне пайки и повышает работоспособность соединения (прочность при сдвиге) при высоких температурах [25].

Другой тип активных добавок в припой типа (Ti-Zr-Cu-Ni) в виде порошка Ti для соединения C_f/SiC с титановым сплавом Ti-6Al-4V применяли в работе [26]. Увеличение концентрации Ti в зоне пайки способствовало более активному реакционному связыванию припоя с C_f/SiCкомпозитом. Причем с увеличением доли вводимого порошка до 40 об. % предел прочности при сдвиге увеличился на 79 % по отношению к составу без порошка Ti до величины 283 МПа при 20 °C.

В работах [27, 28] в качестве припоя для соединения C_f/SiC с титановым сплавом использовали смесь порошков титана (15–30 %), меди и графита. Пайку осуществляли в вакууме при 900–950 °C в течение 5–30 мин. Полученные результаты показали, что наличие избыточного углерода в зоне пайки приводит к образованию в ней карбидов титана, что способствует значительному уменьшению термических напряжений.

Введение в порошковый наполнитель Ag-Cu-Ti порошка W (фракция 2-6 мкм) до 50 об. % приводит к повышению сдвиговой прочности до 180 МПа (при температуре пайки 900 °C в течение 30 мин), что выше на 77 %, чем без добавления W [29]. Применение W способствует снижению температурных напряжений в зоне пайки, что обеспечивает предел прочности соединения при сдвиге при 500 °C 140 МПа (без добавления W 51 МПа).

Представляет интерес пайка C_f/SiC, полученного методом *LSI*, с титановым и хромоникелевым (Hastealloy X) сплавами с помощью припоя в виде металлического стекла Metglass MBF-20 и MBF-30 на основе Ni [30]. Толщина паяного слоя составила 50 мкм. Пайка проводилась в вакууме при 1040 °C в течение 10 мин и контактном давлении 1 кПа. Полученные паяные соединения КМК с титановым и хромоникелевыми сплавами показали хорошие значения предела прочности при сдвиге.

Пайка композита C_f/SiC с никелевыми и молибденовыми сплавами

Главной особенностью пайки C_f/SiC с никелевыми сплавами является их большая разница в значениях ТКЛР: 3-4·10⁻⁶ С⁻¹ у КМК и 16,3·10⁻⁶ С⁻¹, например, у сплава GH-128 (50 % Ni, 22 % Cr, 9 % W, 9 % Mo, 0,8 % Ti, 0,8 % Al). Поэтому помимо создания упрочняющих карбидных зон, необходимо снижать температурные напряжения в зоне пайки, что может решаться как материаловедческими, так и организационными подходами при создании паяной зоны. Применяется схема пайки с чередующимися слоями фольги из разнотипных материалов Си и W, когда медные слои снижают термические напряжения, а слои вольфрама способствуют повышению термостойкости паяного соединения [31]. Для диффузионного паяного соединения КМК и никелевого сплава использовали медную и вольфрамовую фольги толщиной 0,1 мм в виде пакета 0,3 мм Cu/0,1 мм W/0,2 мм Cu/0,1 мм W/0,3 мм Си. Между КМК и пакетом фольги укладывали предварительно скомпактированный слой из порошков активных для КМК металлов. Пайку осуществляли в вакууме при 970 °С и контактном давлении 34,3 МПа в течение 10 мин. Соединение КМК и Ni-сплава обеспечивалось за счет взаимной высокотемпературной диффузии атомов Си и W между собой и сплавом GH-128, а также химической связи КМК с Ті активной компонентой добавки. Предел прочности при изгибе такого соединения составил 102,1 МПа. Однако прочностные характеристики паяного слоя оказались очень чувствительны к температурным условиям пайки. Повышение температуры пайки до 990 °C привело к двукратному снижению предела прочности при изгибе данного паяного соединения.

В работе [32] для диффузионного соединения С_f/SiC со сплавом GH-128 применяли чередующиеся слои Zr и Ta. За счет взаимной диффузии паяющих и паяемых материалов были получены прочные соединения. При температуре вакуумной пайки 1050 °C в течение 10 мин и контактном давлении 40,8 МПа предел прочности при сдвиге составил 110,89 МПа.

Аналогичную задачу решает компенсирующий паяный слой, представляющий собой чередующиеся слои Ковара/W/Ni [33]. В данной работе осуществляли пайку SiC-керамики к никелевому сплаву GH3044 при 1150 °C в вакууме с использованием активных добавок Со, Fe, Ni, (Si, B), Cr, Ti между SiC и компенсирующим пакетом. Данная технология может представлять интерес и для пайки KMK с SiC-матрицей с никелевыми сплавами.

Другой тип соединения C_f/SiC со сплавом GH3044 в работе [34] осуществляли с помощью порошкового припоя (Cu-Ti) + C + Ni. При 980 °C протекает реакция между жидким сплавом Cu-Ti и частицами C и Ni, а также подложкой на основе Ni: (Cu, Ti)_ж + $C_{\rm TB}$ + Ni_{TB} \rightarrow TiC_{TB} + + (Cu, Ni)_{TB}. Таким образом, за относительно короткое время выдержки было получено соеди-

нение с высокими показателями жаростойкости и механических свойств. Температура плавления зоны соединения (1050 °C) была выше, чем у сплава Cu-Ti (898 °C) в припое. Соединение показало предел прочности при сдвиге 229, 225 и 104 МПа при 20, 600 и 1000 °C соответственно.

В работе [35] паяное соединение КМК С_f/SiC с никелевым сплавом типа Nimonic (Ni, 18–22 Со, 14–15,5 Сг об. %) получали методом *PIP* по двухстадийной технологии. На первом этапе на поверхность КМК с помощью магнетронного напыления наносили слой Сг толщиной 2 мкм с последующей термообработкой КМК в вакууме при 700 °С в течение 1 ч. На втором этапе осуществляли пайку полученного полуфабриката с никелевым сплавом (метод непрямой пайки). Пайку проводили с использованием типового пастообразного припоя Ticusil при 980 °С. Прочность соединения обеспечивалась за счет образования карбидов и силицидов Ti на поверхности КМК.

Также на поверхность КМК может наноситься слой Мо [36]. С помощью прослойки Мо соединение композита C_f/SiC с суперсплавом GH783 было выполнено с использованием присадочного сплава NiPdPtAu-Cr. В условиях пайки при 1200 °C в течение 10 мин максимальный предел прочности при сдвиге составил 98,5 МПа при комнатной температуре, когда толщина промежуточного слоя Мо составляла 0,5 мм, а при 900 °С даже повысился до 133 МПа. Хорошая высокотемпературная прочность в основном объясняется образованием в паяном слое тугоплавкого тройного соединения Mo-Ni-Si, тогда как остаточная прослойка из Мо в качестве жесткого буфера может снимать остаточные термические напряжения в неоднородном стыке.

Пайку C_f/SiC с суперсплавом GH99 с помощью порошкового хромоникелевого припоя из BNi₂ с добавлением порошка Ті исследовали в работе [37]. Механизм образования паяного соединения показывает, что Cr из припоя реагирует с углеродным волокном в композите с образованием реакционного слоя Cr₃C₂, в то время как Ni, проникший в композит, реагирует с матрицей SiC с образованием Ni₃Si, а Ti, реагируя с C, образует соединение TiC. При содержании Ti 3 мас. % и температуре пайки 1170 °C был достигнут максимальный предел прочности паяного соединения при сдвиге 43,5 МПа.

Представляет интерес пайка C_f/SiC с инваром (сплав, состоящий из никеля (36 %) и 64 % железа), который имеет очень низкий ТКЛР около 1,2·10⁻⁶ 1/°C при 20 °C и 18·10⁻⁶ 1/°C при 775 °C. В работе [38] в качестве основных компонентов припоя использовали порошки TiH₂ с размером частиц 70 мкм и коммерческий Ag-Cu припой в виде фольги толщиной 100 мкм. Прочное соединение с C_f/SiC образуется за счет химического взаимодействия свободного C на поверхности КМК и активного металлического Ті, который образуется при разложении порошка TiH₂ при температуре выше 775 °С на чистый титан и водород. Порошок TiH₂ смешивали с модифицированной эпоксидной смолой в соотношении 1:1, создавая при отверждении прочный соединяющий цемент. Для снятия остаточных температурных напряжений в зону пайки вводили промежуточный слой Си в виде фольги толщиной 100 мкм. Пайку осуществляли при размещении соединяемых и паяющих компонентов в следующей последовательности: КМК / цемент / Ад-Си фольга / Си фольга / инвар. Зона v КМК представляет собой смесь соединений TiC + Si + + CuTi + эвтектика (Ag, Cu); срединная зона эвтектика (Ag, Cu) + Cu_4Ti_3 + Fe₂Ti; зона у инвара — эвтектика (Aq, Cu) + Cu₄Ti₃ + Fe₂Ti. Предел прочности при сдвиге данного паяного соединения составил порядка 77 МПа.

В литературе имеется очень мало информации о возможности и практических примерах пайки C_f/SiC с Мо и сплавов на его основе. По сравнению с другими металлами Мо имеет очень низкий ТКЛР (4,9·10⁻⁶ K⁻¹), близкий к ТКЛР композита C_f/SiC. Поэтому Мо, помимо использования в качестве самостоятельного элемента соединения с КМК, часто применяется и как промежуточный слой при соединении КМК и металлов для снятия остаточных термических напряжений в разнородных соединениях.

В работе [39] проводили исследование пайки для соединения C_f/SiC, полученного методом *PIP*, и Mo. Вакуумную пайку осуществляли при 1200 °C в течение 10 мин с использованием припойного сплава NiPdPtAu-Cr. Предел прочности полученного соединения при изгибе составлял 86,9 МПа при комнатной температуре и 73,7 МПа при 900 °C. После 10 циклов испытаний на термический удар в диапазоне от комнатной температуры до 900 °C прочность соединения сохранялась на уровне 71,6 МПа при комнатной температуре, что составляет около 82,3 % от прочности сразу после пайки.

В работах [40, 41] описано соединение С_{//}SiC, полученного методом *CVI*, с Мо, покрытым Си. Для пайки использовали два типа Ti-Ag-Cu припоя: Cusil-ABA (1,75 % Ti) и Ticusil (4,5 % Ti). Пайку проводили в вакууме в течение 5 мин при 830 °C для припоя Cusil-ABA и 915 °C для припоя Ticusil. Проведенный анализ показал чуть более высокую прочность соединения для припоя Ticusil вследствие большего содержания Ti и, соответственно, большего образования его карбидов.

Пайка композита C_f/SiC с нержавеющей сталью

Особенностью пайки C_f/SiC с нержавеющей сталью также является их большая разница в значениях ТКЛР по отношению к КМК (например,

для сплава 304 ТКЛР равен 17,4·10⁻⁶ К⁻¹). В работе [42] для пайки сплава 304 и C_f/SiC применяли порошковый припой 72Ag-18Ti-10Mo. Пайку проводили в вакууме при 1020 °C. Около C_f/SiC образовывались реакционные соединения TiC, Ti₅Si₃ и Ti₃SiC₂, у сплава 304 — Ti₂Ni + эвтектика Ті(Fe,Ni). Высокая вязкость расплавленного припоя помогает получить большую толщину соединительного слоя, в котором частицы Мо с низким ТКЛР служат для уменьшения ТКЛР стыковочного слоя. Кроме того, соединительный слой большой толшины полезен для уменьшения деформации сдвига, а пластичная матрица Ад способствует компенсации большого рассогласования деформации за счет упругих деформаций. Предел прочности при сдвиге данного соединения при 20 °С составил 156 МПа.

Процесс пайки С_//SiC и никелированной нержавеющей стали в работе [43] проводился с использованием порошковых наполнителей из сплава Cu-15Ti и C. По реакции (Cu-Ti) + C + + Ni → TiC + (Cu, Ni) частицы С реагировали с Ti в сплаве Cu-15Ti с низкой температурой плавления, образуя TiC, который улучшал жаростойкость соединения. Атомы Ni в никелевом покрытии диффундируют в соединительный слой, дополнительно улучшая термостойкость соединения. Начальная температура плавления соединения повысилась до 1025 °C, что на 130 °C выше, чем у сплава Cu-15Ti.

 C_f /SiC-композит был успешно соединен с нержавеющей сталью 304 с присадочным металлом Ti-Zr-Be с помощью вакуумной пайки [44]. Исследования полученного паяного слоя показало, что соединение в основном состоит из продуктов реакции Ti₅Si₃, TiSi, TiBe, TiFe и Zr. Поверхностный слой стали частично растворяется в припое, а Ti, Be в нее диффундируют, образуя диффузионные слои α -Fe между промежуточным слоем и нержавеющей сталью. Максимальный предел прочности при сдвиге (порядка 109 МПа) достигается при 950 °C и времени выдержки 60 мин.

Необходимо отметить, что в целом в литературе не очень много информации о возможности и практических примерах пайки КМК со сталью. Однако имеется достаточно много информации о пайке разных марок стали с силицированными графитами, которые в определенной степени можно рассматривать как разновидность C_f/SiC с малым содержанием углеродных волокон. Силицированный графит по своей химической природе достаточно близок к КМК на основе углеродных волокон, полученных методом LSI. Поэтому для КМК. полученных методом жидкофазного силицирования, можно рекомендовать стандартные отечественные припои (на медной, железной, свинцовой и оловянной основах) для пайки силицированного графита со стальными элементами (табл. 2) [45].

Пайка композита C_f/SiC с металлами на основе газофазных процессов

Альтернативный вариант твердо- и жидкофазным методам получения паяных соединений предложен в работах [46, 47]. Метод основан на процессах CVI, и его суть заключается в инфильтрации газообразных химических реагентов в щелевой зазор между нагретыми соединяемыми деталями, их термохимическом разложении и гетерогенном осаждении твердой фазы на поверхности щели с постепенным ее заращиванием соединяющим материалом. В этих работах рассмотрена возможность получения соединения между C_f/SiC и прецизионным Ti-Nb-сплавом ТВ-36 путем химического газофазного осаждения SiC из метилсилана CH₃SiH₃[48] в тонкий зазор между металлическим кольцом и цилиндрической поверхностью КМК (рис. 4).

Сплав ТВ-36 имеет очень низкий ТКЛР в интервале от -100 до +100 °С (ТКЛР равен 0,5·10⁻⁶ К⁻¹). Низкие температуры осаждения SiC из метилсилана (не выше 700 °С) позволяют осуществить такую операцию соединения металла и композита без изменений в структуре сплава. Цилиндрическая оболочка камеры сгорания (КС)

Подоляно						
материалы	мас. %	температура пайки, ⁰С	время, мин	среда, давление	температура испытания, °С	σ _в , МПа
СГ-М +	80 Cu, 20 Ti	1100-1200	3–5	Аргон,	20	1,8–4,1
12X18H10T	80 Cu, 10 Sn,			3-8 МПа	800	1,4-5,2
	10 Ti				20	3,7-8,4
					800	4,4-8,1
СГ-М + Ст3	45 Cu, 45 Ag, l0 Ti	950-1050	5-15	Флюс № 209,	20	6,5-9,0
	85–95 Sn, 5–15 Ti	900-1200		3-8 МПа	20	
				Аргон,		0,4-1,0
БСГ-30 + Ст3	80 Cu, 20 Ti	1200-1300	3–5	3-8 МПа	20	1,8-3,0
	70 Mn, 20 Ni,	1100-1300				
	5 Sn, 5 Ti					
БСГ-30(мед-	Л63	950-1050	5-15	Бура,	20	9,0-13,0
ненный) + СтЗ				3-8 МПа		

Таблица 2. Составы припоев, режимы пайки и предел прочности при растяжении ов паяных соединений силицированных графитов со сталями [45] двигателя малой тяги, соединяемая с металлическим переходным кольцом, была получена методом *CVI* путем осаждения в объем пористой углеволокнистой заготовки SiC из газовой фазы метилсилана до плотности 1,7 г/см³, содержание SiC в композитной детали составило 30 % (см. рис. 4, *б*).

Молекулы газообразного метилсилана проникают в область контакта соединяемых деталей, где происходит формирование узла стыка соединения за счет постепенного заполнения зазора высокопрочным керамическим осадком и образования соединяющего слоя. При этом метилсилан диффундирует и в поверхностные поры композитной детали, где в результате реакции термической диссоциации SiC осаждается на поверхности пор, дополнительно уплотняя их. Таким образом, прочность данного соединения обеспечивается за счет механизма диффузионно-механического сцепления керамического осадка с КМК и металлическим сплавом. К проблемам, которые могут возникнуть при реализации данного метода, можно отнести сложность обеспечения однородности



Рис. 4. Модельная КС из С//SiC с переходным металлическим кольцом: *а* — сборочный чертеж КС [47]; *б* — внешний вид КС с переходным кольцом

зазора заданной толщины по всей площади соединяемых поверхностей.

Проведенные механические испытания на сдвиг образцов стыковочных узлов с соединением КМК – металл показали предел прочности порядка 15,9 МПа при комнатной температуре и порядка 14,8 МПа после однократного температурного нагружения до 1000 °С. Данные испытаний свидетельствуют о незначительном снижении предела прочности соединения при сдвиге после температурного нагружения, что обусловлено усадочными явлениями, происходящими в наноструктурированном карбидокремниевом слое после высокотемпературного отжига.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ использования методов пайки для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбидокремниевых КМК с металлами. Показано, что качество получаемых соединений требует учета большого количества факторов: физико-механических, теплофизических и химических свойств соединяемых материалов, типа припоя, технологических режимов пайки, а также характеристик поверхности перед пайкой. Рассмотрены основные проблемы соединения КМК с металлами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов, сушественным различием ТКЛР КМК и металлов, с образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов традиционной и диффузионной пайки для соединения КМК типа C_f/SiC, полученных по технологиям CVI, PIP и LSI, с металлическими сплавами на основе Ni, Nb, Ti, Mo и нержавеющей стали. Показана перспективность нового газофазного метода получения паяных соединений, альтернативного традиционным твердо- и жидкофазным методам. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и технологические режимы процессов пайки. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные соединения деталей из КМК и различных металлов.

Библиографический список

1. Hanbook of ceramic composites ; ed. by P. Narottam. — Bansal. — Boston, Dordrecht, London : Kluver Academic Publishers, 2005. — 554 p.

2. *Garshin, A. P.* Analysis of the status and prospects for the commercial use of fiber-reinforced silicon-carbide ceramics / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 62–70.

Гаршин, А. П. Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнистоармированной карбидкремниевой керамики / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2012. — № 2. — С. 43-52.

50

3. **Zhang, K.** Joining of C_f /SiC ceramic matrix composites: A Review / K. Zhang, Lu Zhang, Rujie He [et al.] // Advances in Materials Science and Engineering. — Vol. 2018. — 15 p.

4. *Mergia, K.* Joining of C_f/C and C_f/SiC composites to metals / *K. Mergia* // Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry : ed. by Dr. John Cuppoletti. InTech, 2011. — P. 239–266.

5. *Garshin, A. P.* Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (review) / *A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, \mathbb{N} 2. — P. 148–161.

Гаршин, А. П. Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.

6. *Park, J.-W.* Strain energy distribution in ceramictometal joints / *J.-W. Park, P. F. Mendez, T. W. Eagar //* Acta Materialia. — 2002. — Vol. 50, № 5. — P. 883–899.

7. Shirzadi, A. A. Joining ceramics to metals using metallic foam / A. A. Shirzadi, Y. Zhu, H. K. D. H. Bhadeshia // Materials Science and Engineering: A. -2008. - Vol. 496, N 1/2. - P. 501–506.

8. **Galli, M.** Relief of the residual stresses in ceramicmetal joints by a layered braze structure / *M. Galli, J. Botsis, J. Janczak-Rusch* // Advanced Engineering Materials. -2006. - Vol. 8, $N_{\rm D} 3. - P. 197-201.$

9. *Morozumi, S.* Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals / *S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi //* Journal of Materials Science. — 1985. — Vol. 20, № 11. — P. 3976–3982.

10. *Fernie, J. A.* Joining of engineering ceramics / *J. A. Fernie, R. A. L. Drew, K. M. Knowles* // International Materials Reviews. — 2009. — Vol. 54, № 5. — P. 283–331.

11. Liu, Y. Effects of surface state of C/SiC composites on brazing of C/SiC to Nb / Y. Liu, L. Zhang, Z. Yang, J. Feng // Transactions of the China Welding Institution. — 2010. — Vol. 31, N 10. — P. 31–34.

12. *Xiong, J. H.* Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy / *J. H. Xiong, J. Li, F. Zhang, W. Huang //* Scripta Mater. — 2006. — Vol. 55, № 2. — P. 151–154.

13. *Liu*, *Y*. Reaction brazing of C/SiC composites to Nb with equiatomic composite foils / *Y*. *Liu*, *J*. *Feng*, *L*. *Xhang* [et al.] // in Proceeding from the 5th international brazing and soldering conference, 22–25.04.2012, Las Vegas, Nevada, USA. — 6 p.

14. **Sun, Y.** In-situ stabilized β -Ti in Ti-base alloys to enhance C_f/SiC-Nb heterogenous joint / Y. Sun, J. Zhang, M. Yuan // J. Alloys Compds. -2018. - Vol. 773. - P. 217–226.

15. *Liu, Y. Z.* Brazing C/SiC composites and Nb with TiNiNb active filler metal / *Y. Z. Liu, L. X. Zhang, C. B. Liu* [et al.] // Science and Technology of Welding & Joining. — 2011. — Vol. 16, № 2. — P. 193–198.

16. **Zhang, Q.** Effect of brazing parameters on microstructure and mechanical properties of C_f /SiC and Nb-1Zr joints brazed with Ti-Co-Nb filler alloy / Q. *Zhang, L. Sun, Q. Liu* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, N3. — P. 931–937.

17. *Liang, C.* Joining of C_f/SiC composites with niobium alloy / *C. Liang, Y. Du, W. Zhang* [et al.] // Aerospace Materials & Technology. — 2009. — № 3. — P. 45–48.

18. **Sun, Y.** Microstructure and formation mechanism of C_f /SiC and Nb joint brazed with laminated amorphous Ti-Zr-Cu-Ni/crystalline Ti composite filler / Y. Sun, J. Zhang, C. Liu // Vacuum. — 2020. — Vol. 179. — Article 109480.

19. *Xiong, J. H.* Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and TC4 using Ag–Cu–Ti active brazing alloy / *J. H. Xiong, J. H. Huang, H. Zhang, X. K. Zhao* // Materials Science and Engineering: A. — 2010. — Vol. 527, № 4/5. — P. 1096–1101.

20. **Xiong, J. H.** Joining of C_f /SiC composite and TC4 using Ag–Al–Ti active brazing alloy / J. H. Xiong, J. H. Huang, H. Zhang, X. K. Zha // Journal of Materials Engineering and Performance. — 2011. — Vol. 20, № 6. — P. 1084–1089.

21. *Cui, B.* Microstructures and mechanical properties of C_{i} /SiC composite and TC4 alloy joints brazed with (Ti-Zr-Cu-Ni) + W composite filler materials / *B. Cui, J. H. Huang, C. Cai* [et al.] // Composites Science and Technology. - 2014. - Vol. 97. - P. 19-26.

22. **Wang, W.** Microstructural mechanism and mechanical properties of C_f /SiC composite/TC4 alloy joints composite-diffusion brazed with TiZrCuNi + TiCp composite filler / W. Wang, D. Fan, J. Huang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. — 2018. — Vol. 728. — P. 1–9.

23. *Lin, G.* Joints of C_f /SiC Composite to Ti-alloy with insitu synthesized TiCx improved brazing layers / *G. Lin, J. Huang, H. Zhang, X. Zhao* // Materials Transactions. — 2006. — Vol. 47, Nº 4. — P. 1261–1263.

24. *Lin, G. B.* Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibers / *G. B. Lin, J. H. Huang, H. Zhang //* Journal of Materials Processing Technology. — 2007. — Vol. 189, № 1-3. — P. 256-261.

25. *Xiong, J. H.* Joining of C_f/SiC composite to TC4 using Ag-Cu-Ti-SiC composite filler material / *J. H. Xiong, J. H. Huang, G. B. Lin* [et al.] // Powder Metallurgy. — 2011. — Vol. 54, № 3. — P. 269–272.

26. *Fan, D. Y.* Joining of C_{f} /SiC composite to Ti-6Al-4V with (Ti-Zr-Cu-Ni) + Ti filler based on in-situ alloying concept / *D. Y. Fan, J. H. Huang, X. P. Zhao* [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 5. — P. 4151–4158.

27. **Ban**, **Y**. **H**. Microstructure of reactive composite brazing joints of C_f /SiC composite to Ti-6Al-4V alloy with Cu-Ti-C filler material / *Y*. *H*. Ban, J. H. Huang, H. Zhang [et al.] // Rare Metal Materials and Engineering. — 2009. — Vol. 38, No. 4. — P. 713–716.

28. **Xiong, J. H.** Brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and Ti alloy using Cu–Ti–C filler materials / J. H. Xiong, J. H. Huang, Z. P. Wang [et al.] // Materials Science and Technology. — 2010. — Vol. 26, \mathbb{N} 3. — P. 356–360.

29. Lin, G. B. Microstructure and mechanical performance of brazed joints of C_f/SiC composite and Ti alloy using Ag-Cu-Ti-W / G. B. Lin, J. H. Huang, H. Zhang, H. Y. Liu // Science and Technology of Welding & Joining. $-2006. -Vol. 11, N_{\rm e} 4. -P. 379-383.$

30. *Singh, M.* Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and Hastealloy using Ni-base metallic glass interlayers / *M. Singh, R. Asthana, T. P. Shpargel //* Materials science and engineering A. — 2008. — Vol. 198. — P. 19–30.

31. *Li*, *S*. Joining of carbon fiber reinforced SiC (C_f /SiC) to Ni-based superalloy with multiple interlayers / *S*. *Li*, *J*.

Zhang, X. Liang [et al.] // International Journal of Modern Physics B. — 2003. — Vol. 17, № 8/9. — P. 1777–1781.

32. *Zhang, J. J.* Joining of C_f/SiC to Ni-based superalloy with Zr/Ta composite interlayers by hot-pressing diffusion welding / *J. J. Zhang, S. J. Li, H. P. Duan, Y. Zhang* // Rare Metal Materials and Engineering. — 2002. — Vol. 31, $N \le s1$. — P. 393–396.

33. *Xiong, H. P.* Brazing of SiC to a wrought nickel-based superalloy using CoFeNi(Si,B)CrTi filler metal / *H. P. Xiong, W. Mao, Y. H. Xie* [et al.] // Mater. Lett. — 2007. — Vol. 61, № 25. — P. 4662–4665.

34. *Wang, W.* A novel process with the characteristics of low-temperature bonding and high-temperature resisting for joining C_f/SiC composite to GH3044 alloy / *W. Wang, J. Huang, Y. Wang* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. - 2019. - Vol. 39, № 16. - P. 5468-5472.

35. *Jimenes, C.* Joining of C_f /SiC ceramics to nimonic alloys / *C. Jimenes, K. Mergia, N. V. Moutis* [et al.] // Journal of material engineering and performance. — 2012. — Vol. 21, No 5. — P. 683–689.

36. *Li*, *W.-W.* Joining of C_f /SiC composite to GH783 superalloy with NiPdPtAu–Cr filler alloy and a Mo interlayer / *W.-W. Li*, *B. Chen*, *H.-P. Xiong* [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. — 2019. — Vol. 35, Ne 9. — P. 2099–2106.

37. **Song, Y.** Microstructure and mechanical properties of C_f /SiC composite/GH99 joints brazed with BNi₂-Ti composite filler / Y. Song, D. Liu, X. Li // Journal of Manufacturing Processes. — 2020. — Vol. 58. — P. 905–913.

38. *Lei, Zh.* Bonding of C_f /SiC composite to Invar alloy using an active cement, Ag-Cu eutectic and Cu interlayer / *Zh. Lei, X. Li, J. Hou* [et al.] // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258. — P. 10053–10057.

39. *Li, Wen-Wen.* Reactive brazing C_f/SiC to itself and to Mo using the NiPdPtAu-Cr filler alloy / *Wen-Wen Li, Bo Chen, Hua-Ping Xiong* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37. — P. 3849–3859.

40. *Singh, M.* Active metal brazing and characterization of brazed joints in C-C and C-SiC composites to copper-clad-molybdenum system / *M. Singh, R.*

Asthana // NASA Technical Reports Server (NTRS) 20090008499. — 2008. — 17 р. [Электронный реcypc] : https://ia801206.us.archive.org/22/items/ NASA_NTRS_Archive_20090008499/NASA_NTRS_ Archive_20090008499.pdf.

41. *Asthana, R.* Active metal brazing of advanced ceramic composites to metallic systems / *R. Asthana, M. Singh //* in Advances in Brazing: Science, Technology and Applications : by ed. D. P. Sekulić. — Woodhead Publishing Ltd., Philadelphia, PA, USA, 2013. — P. 333–360.

42. *Wang, W.* Joining of high thermal-expansion mismatched C-SiC composite and stainless steel by an Ag + Ti + Mo mixed powder filler / *W. Wang, Y. Wang, J. Huang* [et al.] // Mater. Lett. — 2019. — Vol. 256. — Article № 126632.

43. *Wang, Y.* Reactive composite-diffusing brazing of C_f/SiC composite and stainless steel with (Cu-15Ti) + C filler material / *Y. Wang, W. Wang, Zh. Ye* [et al.] // Materials Science and Engineering: A. — 2020. — Vol. 788. — Article № 139582.

44. *Fan, D.* Active brazing of carbon fiber reinforced SiC composite and 304 stainless steel with Ti–Zr–Be / *D. Fan, J. Huang, Y. Wang //* Materials Science and Engineering: A. – 2014. – Vol. 617. – P. 66–72.

45. **Петрунин, И. Е.** Справочник по пайке / И. Е. Петрунин. — М. : Машиностроение-1, 2003. — 480 с.

46. **Пат. 2415822 Российская Федерация**. Способ неразъемного соединения деталей / Е. А. Богачев, А. В. Лахин, А. Н. Тимофеев, Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю. ; заявл. 15.10.08 ; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10.

47. **Разина, А. С.** Выбор состава металлоперехода для камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги / А. С. Разина, Н. П. Асташева // Информационно-технологический вестник. — 2018. — Т. 16, № 2. — С. 149–155.

48. **Bogachev, E. A.** MMS Technology: first results and prospects / *E. A. Bogachev, A. V. Lahin, A. N. Timofeev* // Ceramic transactions. — 2014. — Vol. 248. — P. 243–253. ■

Получено 13.01.21

© В. И. Кулик, А. С. Нилов, Е. А. Богачев, Н. В. Ларионов, 2021 г.

Hayчно-техническая информация Ceramitec 2021 Technologies · Innovations · Materials = 16–19 ноября 2021 г. = г. Мюнхен, Германия www.ceramitec.com

52

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

- Д. т. н. **В. З. Абдрахимов**¹, к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**² (🖂)
- ¹ ФГАОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия
- ² ФГБОУ ВО «Самарский университет (Национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королёва)», г. Самара, Россия

УДК 691.421:628.4.038]:699.841

СЕЙСМОСТОЙКИЙ КИРПИЧ НА ОСНОВЕ МЕЖСЛАНЦЕВОЙ ГЛИНЫ И АЛЮМОСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКА ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ХРОМА

Большинство легкоплавких (кирпично-черепичных) глин Российской Федерации классифицируются как полукислые и кислые, неспекающиеся, с высоким содержанием красящих оксидов (Fe₂O₃ > 3 %) и низким содержанием оксида алюминия (12–15 %). При таком содержании оксида алюминия в глинистых компонентах из них невозможно получить кирпич марки М150 и более. Для возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности (10 этажей и выше) требуется керамический кирпич марок М150–М300. В настоящей работе получен керамический сейсмостойкий кирпич на основе отходов горючих сланцев — межсланцевой глины, используемой в качестве глинистого компонента, и алюмосодержащего шлака производства металлического хрома. Сейсмостойкий кирпич, обожженный в интервале 1050–1100 °C, имел марочность М150–175. Исследования фазового состава образцов керамического кирпича показали, что при 1100 °C в образцах образуется муллит.

Ключевые слова: сейсмостойкий кирпич, отходы производства, межсланцевая глина, алюмосодержащий шлак, муллит, анортит.

введение

оскольку в настоящее время природные сырьевые ресурсы истощены, для изготовления керамических материалов необходимо вовлекать в производственный оборот отходы производства [1]. При этом исключаются затраты на геологоразведочные работы [2], строительство и эксплуатацию карьеров, высвобождаются значительные земельные участки от воздействия негативных антропогенных факторов. Европейское законодательство (Директива Европейского парламента Совета Европейского союза 2008/98 ЕС) подчеркивает, что существует приоритетность методов управления отходами, в котором наиболее приемлемым вариантом их утилизации с повышением энергоэффективности композиционного производства является переработка для повторного использования [3, 4].

> ⊠ E. C. Абдрахимова E-mail: 3375892@mail.ru

Большинство легкоплавких (кирпичночерепичных) глин Российской Федерации классифицируются как полукислые и кислые, причем неспекающиеся с высоким содержанием красящих оксидов (Fe₂O₃ > 3 %) и низким содержанием Al₂O₃ (12-15 %). Из глинистых компонентов с таким содержанием Al₂O₃ невозможно получить кирпич марки М150 и выше [5, 6]. Для получения сейсмостойкого кирпича и возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности (10 этажей и выше) требуется керамический кирпич марок М125-М300 [6]. Основной резерв для получения высокомарочных керамических кирпичей и камней — высокоглиноземистые отходы, например цветной металлургии [6, 7], которые можно использовать в качестве отощителей. В соответствии с п.6.14.4 СП 14.13330.2014 «Строительство в сейсмических районах» для кладки несущих и самонесущих стен следует применять керамический кирпич и камни марок не ниже М125 при сейсмичности площадки строительства выше 5 баллов [6].

В среднем за год все подразделения ФИЦ ЕГС РАН (Федеральный исследовательский центр «Единая геофизическая служба Российской академии наук») фиксируют на территории Российской Федерации около 10 тыс. землетрясений, начиная с магнитудного уровня M > 4,0 [8]. Количество ежегодно регистрируемых ощутимых землетрясений на территории Российской Федерации составляет около 100, из которых лишь несколько вызывают повреждения или слабые разрушения. К районам с высокой сейсмичностью относятся Северный Кавказ (территории Дагестана, Чечни, Ингушетии и Северной Осетии), Сибирь (Алтай, Саяны, Байкал и Забайкалье), Дальний Восток (Курило-Камчатский регион и остров Сахалин). За 300 лет на Урале отмечено 42 землетрясения силой от 3 до 6,5 балла; исследования последних лет показывают, что возможны толчки до 7 баллов. По мнению самарских ученых-геофизиков, причиной катаклизмов является не лунная активность, а деятельность человека, который варварскими методами ведет добычу полезных ископаемых.

Постановка задачи. С учетом сокращения запасов традиционного высокоглиноземистого природного сырья необходимо найти новые способы его замещения различными видами отходов. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления и применения еще и как инструмента защиты природной среды от загрязнения.

Цель настоящей работы — на основе отхода горючих сланцев (межсланцевой глины) и отхода цветной металлургии (алюмосодержащего шлака производства металлического хрома) получен высокопрочный сейсмостойкий кирпич без применения природного традиционного сырья. Исследован фазовый состав сейсмостойкого кирпича, обожженного в интервале 1000–1100 °С.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фазовый состав образцов сейсмостойкого кирпича определяли рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре ДРОН-3 с Си Кα-из-

Таблица 1. Оксилный химический состав сырьевых компонентов, мас. %

лучением, β-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кВ, I = 20 мА, детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) на полуколичественной основе выполняли по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определяли количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. ИК-спектры поглощения получали на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были изготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

Элементный состав и микроструктуру сырьевых материалов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6390A с приставкой рентгеноспектрального микроанализа Jeol JED-2200 в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьевые материалы. Для получения сейсмостойкого керамического кирпича использовали межсланцевую глину в качестве глинистого связующего, а в качестве алюмосодержащего компонента — алюмосодержащий шлак производства металлического хрома (алюмосодержащий шлак). Химические составы сырьевых компонентов приведены в табл. 1 и 2, фракционный — в табл. 3. Микроструктура показана на рис. 1.

Межсланцевая глина образуется при добыче горючих сланцев на сланцеперерабатывающих заводах (на шахтах) и является отходом. По числу пластичности межсланцевая глина относится к среднепластичному глинистому сырью (число пла-

						, c					
Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Cr_2O_3	R_2O	$\Delta m_{ m npk}$			
Межсланцевая глина	47,1	13,14	5,6	11,15	2,4	_	3,8	16,81			
Алюмосодержащий	9,2	75,5	1,3	7,5	-	5,7	3,4	-			
шлак											
Габлица 2. Элементный химический состав сырьевых компонентов, мас. %											

аолица 2. Элементный химический состав сырьевых компонентов, мас. %										
Компонент	С	0	Na	Mg	Al	Si	Cr	K	Ca	Fe
Межсланцевая глина	7,73	50,06	0,4	1,1	7,20	17,7	-	1,75	10,5	3,35
Алюмосодержащий	-	58,8	0,8	-	27,3	4,5	3,7	0,7	3,9	0,3
шлак										

Таблица 3. Фракционный состав сырьевых компонентов

Kontrouout		Содержани	е в компоненте, %, ф	ракции, мм	
компонент	>0,063	0,063-0,01	0,01-0,005	0,005–0,001	<0,0001
Межсланцевая глина	5	7	12	14	62
Алюмосодержащий	16,84	33,41	32,49	12,68	4,58
шлак					



Рис. 1. Микроструктура сырьевых компонентов: *а* — межсланцевая глина, ×200; *б* — алюмосодержащий шлак, ×250

стичности 15–18), по огнеупорности — легкоплавкая (1280–1320 °C) с истинной плотностью 2,55–2,62 г/см³.

Алюмосодержащий шлак производства металлического хрома является отходом цветной металлургии и имеет плотную структуру, сложенную четко сформированными пластинчатыми кристаллами, имеющими темно-серую окраску с зеленоватым или фиолетовым оттенком. Минеральный состав шлаков представлен в основном корундом, кварцем, полевым шпатом и хромовой шпинелью. В составе неметаллических материалов Al₂O₃ обычно присутствует в качестве высокотемпературной α-модификации, которая является аналогом природного минерала — корунда [9]. Температура плавления корунда 2050 °C, превращение низкотемпературной у-модификации в α-модификацию происходит при температуре выше 1000 °C. Такой состав шлаков предопределяет его высокую прочность, огнеупорность (1800-1900 °С) и термостойкость. Температура разрушения шлака под нагрузкой 0,2 МПа выше 1700 °С.

Получение сейсмостойкого кирпича и его свойства. Сырьевые компоненты после измельчения до прохождения через сито с размером ячейки 1 мм согласно рецепту (табл. 4) тщательно перемешивали. Кирпич-сырец получали пластическим способом при формовочной влажности 20-22 %, затем высушивали до остаточной влажности не более 5 % и обжигали в муфельной печи в интервале 1000-1100 °С. Изотермическая выдержка при конечной температуре 1 ч.

Физико-механические показатели обожженных керамических материалов приведены в табл. 5. Видно, что получить сейсмостойкий керамический кирпич из межсланцевой глины без высокоглиноземистого сырьевого компонента — алюмосодержащего шлака даже при температуре обжига 1100 °С практически невозможно. Введение в состав керамических масс алюмосодержащего шлака сразу повышает марочность кирпича до М125 даже при 1000 °С. Оптимальный состав для получения сейсмостойкого керамического кирпича — состав 2 с содержанием алюмосодержащего шлака 20 %

Таблица 4. Составы керамических масс

	•							
Variation	Содер	Содержание, мас. %, в составе						
Компонент	1	2	3	4				
Межсланцевая глина	100	80	70	60				
Алюмосодержащий	-	20	30	40				
шлак								

Табица 5. Физико-механические показатели сейсмостойкого керамического кирпича

Π	Состав							
показатели	1	2	3	4				
Темпера	тура обэ	тура обжига 1000 °C						
Предел прочности,								
МПа:								
при сжатии	9,8	13,2	12,8	12,4				
при изгибе	1,8	2,5	2,4	2,3				
Морозостойкость,	14	25	22	20				
циклы								
Термостойкость (350 °C	1	4	5	4				
–вода), теплосмены								
Темпера	тура обэ	кига 1050	0 °C					
Предел прочности,								
МПа:								
при сжатии	10,3	16,7	16,3	15,8				
при изгибе	2,2	3,0	2,8	2,7				
Морозостойкость,	16	33	31	29				
циклы								
Термостойкость (350 °C	2	5	5	7				
–вода), теплосмены								
Темпера	тура обэ	кига 1100) °C					
Предел прочности,								
МПа:								
при сжатии	12,1	18,2	17,9	17,7				
при изгибе	2,4	3,6	3,3	3,1				
Морозостойкость,	20	41	39	37				
циклы								
Термостойкость (350 °C	3	6	8	9				
–вода), теплосмены								

(см. табл. 4). Дальнейшее увеличение в составе масс алюмосодержащего шлака требует повышения температуры, так как огнеупорность шлака составляет 1800-1900 °C.

Марочность керамического кирпича из оптимального состава 2, обожженного в интервале 1050–1100 °С, составляет М150–М175, что позволит использовать его для возведения несущих стен нижних этажей зданий повышенной этажности. Для исследования фазового состава сейсмостойкого кирпича, обожженного в интервале 1000-1100 °С, использовали образцы оптимального состава 2. На рис. 2 показаны рентгенограммы образца, на рис. 3 — ИК-спектры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограмме образца состава 2, обожженного при 1000 °С, отмечаются характерные интенсивные линии новых образовавшихся минералов. Присутствие линий 0,284 и 0,404 нм обусловлено кристобалитом, линий 0,321 и 0,404 нм — анортитом, линий 0,141, 0,251 и 0,365 нм — гематитом (см. рис. 2, *a*). Оксид хрома (0,175 и 0,181 нм), корунд (0,115, 0,137 и 0,237 нм) и кварц (0,107, 0,154, 0,197, 0,212, 0,334 и 0,423 нм) входят в состав сырьевых материалов.

Оксид хрома (III) Cr_2O_3 (сесквиоксид) имеет структуру типа корунда светло-зеленого или почти черного цвета, нерастворим в воде, не реагирует с растворами щелочей, растворяется в сильных кислотах при длительном нагревании Cr_2O_3 очень твер-



Рис. 2. Рентгенограммы образцов оптимального состава 2, обожженных в интервале 1000–1100 °C: *а* — при 1000 °C; *б* — при 1050 °C; *в* — при 1100 °C

дый, тугоплавкий, температура плавления 2435 °C, кипения около 3000 °C, плотность 5,21 г/см³.

Корунд — минерал, кристаллический α-оксид алюминия (Al₂O₃) тригональной сингонии, температура плавления 2050 °C, плотность 4000 кг/м³ [9].

Установлено [10, 11], что превращения кремнезема по схеме Феннера не происходит. Первой ступенью превращения кварца всегда является не тридимит, а кристобалит. Образование кристобалита при 1000 °С подтверждают также ИК-спектры (см. рис. 3). Объемный эффект при переходе а-кварца в а-кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [10, 11]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [12].

Анортит — полевой шпат (CaO·Cr₂O₃·2SiO₂), является конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам [9]. Этот алюмосиликат полиморфен. Кроме анортита известны еще его две неустойчивые модификации. В составе неметаллических материалов встречается только устойчивая модификация с температурой плавления 1550 °C. Образование анортита при 1000 °С подтверждается ИК-спектрами (см. рис. 3). Имеются данные [13] о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамических изделий, полученных на основе традиционных природных глин, при обжиге в интервале 1000-1100 °C. Рост прочности керамических изделий авторы связывают с образованием анортита.

Гематит в керамических материалах способствует образованию железистого стекла, которое снижает пористость и повышает меха-



Рис. 3. ИК-спектры образцов оптимального состава 2, обожженных в интервале 1000-1100 °C: *а* — при 1000 °C; *б* — при 1050 °C; *в* — при 1100 °C

ническую прочность. Образование гематита по данным [10], способствует образованию муллита на ранних стадиях. Образование гематита при 1000 °С подтверждается также ИК-спектрами (см. рис. 3). Кроме того, на ИК-спектрах видно (см. рис. 3), что при 1000 °С в образцах появляется стеклофаза. Дальнейшее повышение температуры обжига до 1050 °С к особым изменениям не приводит. При температуре обжига 1100 °С на рентгенограмме видны линии муллита (0,211, 0,220, 0,380 и 0,540 нм, см. рис. 2, в), что свидетельствует о его кристаллизации.

Решетка муллита 3Al₂O₃·2SiO₂ весьма близка к решетке силлиманита и является дефектной структурой [9, 10, 12]. Поэтому рентгенограммы муллита и силлиманита очень близки, тогда как их инфракрасные спектры поглощения, наоборот, очень различаются. Это делает спектральный анализ удобным для определения этих минералов [10–12].

Многие ученые считают, что основные свойства керамическим изделиям придает муллит [10–12]. Твердость муллита по минералогической шкале 6–8, плотность 3,0–3,1 г/см³, плавится при 1810–1830 °С. Муллит — самое высокотемпературное соединение Al₂O₃ с SiO₂, в природе встречается редко, чаще в зонах контактного метаморфизма.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследования показывают, что с учетом истощения запасов традиционного природного

Библиографический список

1. **Дадыкин, В. С.** Методика расчета необходимого прироста запасов в управлении воспроизводством минерально-сырьевой базы / В. С. Дадыкин, О. В. Дадыкина // Вестник Самарского гос. экон. ун-та. — 2019. — № 3. — С. 54-57.

2. Абдрахимов, В. З. Получение клинкерных керамических изделий из отходов производства цветной металлургии и алюмосодержащего техногенного сырья / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Перспективные материалы. — 2018. — № 3. — С. 49–56.

3. **Дубовик, О. Л.** Реформа европейского законодательства об отходах / О. Л. Дубовик // Российское право: образование, практика, наука. — 2005. — № 5. — С. 80-84.

4. *Абдрахимова, Е. С.* Рециклинг отходов топливноэнергетического комплекса, нефтедобычи и нефтехимии в производстве сейсмостойкого кирпича / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Бурение и нефть. — 2020. — № 10. — С. 42–49.

5. *Кайракбаев, А. К.* Использование алюмосодержащего техногенного сырья для получения высокопрочного сейсмостойкого кирпича на основе легкоплавкой глины Актюбинской области / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Экология и промышленность России. — 2020. — Т. 24. № 11. — С. 14–18.

6. *Абдрахимов, В. З.* Использование обожженного солевого шлака для получения высокопрочного сейсмологического кирпича / *В. З. Абдрахимов* // Сейсмосырья в России и во многих других странах необходимо найти новые способы замещения его отходами.

2. Опыт передовых зарубежных стран показал техническую осуществимость этого направления; при этом решаются экономические вопросы снижение себестоимости продукции и экологические — защита природной среды от загрязнения.

3. На основе отходов горелых пород межсланцевой глины и алюмосодержащего шлака производства металлического хрома получены при температуре обжига в интервале 1050-1100 °С сейсмостойкие керамические кирпичи M150-M175 с высокими физикомеханическими показателями без применения традиционных природных материалов.

4. Исследования фазовых превращений проводили на образцах оптимального состава с 20 % алюмосодержащего шлака производства металлического хрома.

5. Установлено, что при температуре обжига 1000 °С в образцах образуются анортит и гематит. Анортит благоприятно влияет на рост прочности керамических изделий, а гематит способствует снижению образования муллита.

6. Безусловным достоинством использования крупнотоннажных отходов топливноэнергетического комплекса и цветной металлургии является снижение экологической напряженности в регионах.

стойкое строительство. Безопасность сооружений. — 2019. — № 5. — С. 45-50.

7. *Abdrakhimov, V. Z.* Oxidation processes in the firing of porous filler based on oil production wastes and intershale clay / *V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova //* Theoretical Foundations of Chem. Eng. — 2020. — Vol. 54, № 4. — P. 750–755.

8. *Маловичко, А. А.* Федеральный исследовательский центр Единая геофизическая служба Российской академии наук / *А. А. Маловичко, В. С. Селезнев, Ю. Н. Вино*градов [и др.]. — Обнинск : ФИЦ ЕГС РАН, 2017. — 52 с.

9. Литвинова, Т. И. Петрография неметаллических включений / Т. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров. — М. : Металлургия, 1972. — 184 с.

10. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / *В. Ф. Павлов.* — М. : Стройиздат, 1977. — 272 с.

11. **Пащенко, А. А.** Физическая химия силикатов / А. А. Пащенко, А. А. Мясников, У. А. Мясникова [и др.]. — М. : Высшая школа, 1986. — 368 с.

12. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / *Г. В. Куколев.* — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с.

13. **Сайбулатов, С. Ж.** Золокерамические стеновые материалы / С. Ж. Сайбулатов, С. Т. Сулейменов, А. В. Ралко. — Алма-Ата : Наука, 1982. — 292 с. ■

Получено 11.12.20 © В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, 2021 г. 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 ИЗМЕНЕНИЕ ПРОФИЛЯ РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОГО КРУГА ПРИ ШЛИФОВАНИИ ВЫСОКОПЛОТНОЙ Al₂O₃-ТіС-КЕРАМИКИ

По результатам изучения профиля рабочей поверхности алмазного круга при шлифовании высокоплотной Al₂O₃-TiC-керамики установлены основные механизмы разрушения алмазных зерен и формирования слоя шлама на зернах и связке. Оценено влияние факторов изменения профиля рабочей поверхности алмазного круга на контактное взаимодействие при шлифовании и снижение его режущей способности.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, алмазный круг, разрушение, микро- и макроскол, контактное взаимодействие, смазочно-охлаждающая жидкость, суспензия, слой шлама, режущая способность, качество изготовления.

ВВЕДЕНИЕ

Качество изготовления высокоточных керамических изделий предполагает выполнение как традиционных требований по точности и шероховатости поверхности, так и дополнительных условий по состоянию их поверхностного слоя [1–3]. Реализацию этого расширенного комплекса требований гарантируют операции алмазного шлифования, оптимально спроектированные на основе углубленных знаний о контактном взаимодействии алмазного круга с керамической заготовкой [4–6]. Важным разделом этих знаний является взаимосвязь постоянно изменяющегося профиля рабочей поверхности круга (РПК) при алмазном шлифовании с качеством изделий, производительностью и себестоимостью их изготовления [7].

Классические представления об этой взаимосвязи базируются на эффектах, затрагивающих основные элементы системы шлифования: алмазное зерно (далее — зерно), связку, керамику, смазочно-охлаждающую жидкость и диспергированный материал заготовки [8–13]. Разрушение зерен, изнашивание связки и осаждение слоя шлама на РПК из ультрадисперсной суспензии изменяют профиль РПК, ухудшая или улучшая режущую способность алмазного

> ⊠ B. B. Кузин E-mail: dr.kuzinvalery@yandex.ru

круга [14, 16]. Считается, что в первом случае круг работает в режиме затупления (засаливания) и требует частого использования вспомогательной операции («правка круга»), во втором — в режиме «самозатачивания» [8]. Однако недостаточная изученность природы изменения профиля РПК при алмазном шлифовании высокоплотной керамики не позволяет точно прогнозировать режим работы круга и создает дополнительные трудности при разработке технологического процесса.

В работе поставлена цель изучить природу изменения профиля рабочей поверхности алмазного круга при шлифовании высокоплотной Al₂O₃-TiC-керамики.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовали РПК формы 1А1, алмазоносный слой которого выполнен из зерен А4 фракции 120/100 на металлической связке М2-01 после непрерывного шлифования в течение 5, 15 и 30 мин. Шлифовали заготовки размерами 60×50×40 мм из высокоплотной Al₂O₃-TiC-керамики на плоскошлифовальном станке ОШ-440 по «маятниковой» схеме C использованием смазочно-охлаждающей жидкости. Режим шлифования: скорость круга v_{кр} 30 м/с, продольная подача S_{пр} 5−15 м/мин, поперечная подача S_{пол} 0,5-1,5 мм/ход, глубина шлифования t 0,01-0,05 мм. Свойства керамики: предел прочности при изгибе $\sigma_{\rm изг}$ 650 МПа, трещиностойкость K_{1c} 5,4 МПа·м^{1/2}, плотность р 4,3 г/см³ и твердость 93 HRA.

Общий анализ профиля РПК проводили без демонтажа алмазного круга с использованием

ручной асферической лупы Eschenbach mobilux (6-кратное увеличение) и мобильного микроскопа Микмед 2.0 (200-кратное увеличение), установленного на столе станка с помощью магнитной стойки и подключенного к компьютеру. Для детального исследования РПК использовали образцы размерами 2,5×2,5 мм и глубиной 2 мм, вырезанные с поверхности алмазного круга после шлифования и демонтажа со станка. Очистку образцов выполняли в ультразвуковой мойке Elmasonic S70. Токопроводящую пленку углерода на образцы, предназначенные для исследования на сканирующем электронном микроскопе, наносили в установке Quorum Q150R ES. После вырезки образцов последовательно выполняли балансировку круга на специализированном приспособлении и правку алмазного круга на станке с использованием абразивного бруска БП 32x20x200 22A 200 CT1 5 K Б.

Образцы РПК изучали с использованием оптического микроскопа Olympus BX51M, 3D-измерительной системы MikroCAD Premium, сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3LMH, позволяющего получать СЭМизображения и анализировать элементный состав в одном окне программного обеспечения. При исследовании образцов РПК использовали следующие координаты: по оси *х* — поперечное направление, нормальное плоскости вращения круга, по оси *у* — продольное направление, параллельное плоскости вращения круга.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что природа изменения профиля РПК при шлифовании высокоплотной керамики соответствует классическим представлениям об этом процессе. Вместе с тем высокие твердость и теплостойкость высокоплотной керамики, а также химическая инертность ее компонентов вносят специфические особенности в этот процесс. Первая особенность заключается в генерации в контактной области алмазного круга с керамической заготовкой экстремально высоких циклических силовых и тепловых нагрузок, действующих на РПК. Под действием этих нагрузок происходит интенсивная трансформация состояния основных элементов РПК: разрушение зерен, упругая деформация связки и выпадение зерен. Вторая особенность связана с образованием абразивной суспензии в результате насыщения смазочно-охлаждающей жидкости ультрадисперсным порошком, образовавшимся при разрушении зерен (и диспергировании) припуска, снимаемого с керамической заготовки. Последовательно проанализируем эти особенности, действующие механизмы и последствия.

Хаотичность профиля РПК определяет два возможных варианта контактного взаимодей-

ствия зерна с керамикой: «нет контакта» и «есть контакт». При отсутствии контакта зерно считается пассивным, при наличии контакта активным. В качестве примера на рис. 1 показан фрагмент зерна после 5 мин непрерывного шлифования Al₂O₃-TiC-керамики. Видно, что зерно имеет малодефектные поверхности с небольшой рельефностью граней и радиусом округления его ребер до 0,3 мкм. Как правило, на этих зернах имеются сглаженные выемки 1 на ребрах размерами до 5 мкм и ямки 2 на гранях размерами до 3 мкм. Эти дефекты имеют природно-технологическое происхождение и могут являться источниками появления зародышевых трещин в алмазном зерне под действием циклически повторяющихся ударных и тепловых нагрузок [8]. Поверхность пассивных зерен в процессе шлифования подвергается незначительному воздействию абразивной суспензии, результатом которого являются избирательное осаждение тонкой пленки шлама 3 на поверхности зерна и налипание частицы шлама 4 округлой формы среднего размера 1 мкм. Более активно формирование слоя шлама происходит на лицевых гранях Л зерна с образованием расплющенной частицы на тыльных гранях Т зерна формируется навал шлама 6, высота которого практически соответствует высоте выступания зерна над связкой 7.

Морфология поверхности шлама существенно отличается от морфологии поверхности связки на участке 7. На поверхности шлама имеются многочисленные мелкие короткие риски 8 и «протоки» 9, образовавшиеся в результате пропахивания частицами-осколками и перемещения с высокой скоростью абразивной суспензии. Пассивные зерна прочно закреплены в связке и плотно покрываются слоем шлама; трещин и следов упругих перемещений на границах зерно – связка и зерно – слой шлама не обнаружено.



Рис. 1. Фрагмент пассивного зерна на РПК после 5 мин непрерывного шлифования Al_2O_3 -ТіС-керамики

После разрыва этих мостиков связи мелкие осколки выпадают в межзеренное пространство и выносятся в пространство с образованием многочисленных рисок 16 на навале шлама. Второй процесс связан с износом связки, приводящим к «обнажению» зерен и уменьшению прочности их удержания в РПК. Третий процесс заключается в оседании образовавшегося шлама на зернах и связке, что приводит к сокращению межзеренного пространства и последующему полному «засаливанию» алмазного круга.

На активных зернах, имеющих контакт с керамикой и находившихся под воздействием циклических силовых и ударных нагрузок, имеются разрушения в виде микро- и макросколов. Первоначально разрушаются зерна, наиболее выступающие над РПК и воспринимающие эксплуатационную нагрузку. На рис. 2 показан пример разрушения зерна по механизму последовательных микросколов при шлифовании в течение 5 мин. Видно, что в результате последовательных хрупких микросколов изменилась геометрия зерна за счет округления вершин и образования многочисленных острых лезвий, являющихся основой для благоприятного изменения профиля РПК. Однотипный пилообразный морфологический рисунок сформировался на вершинах, ребрах и гранях зерна, подвергшихся силовым и тепловым нагрузкам. На гранях и разрушенных участках зерна присутствуют многочисленные частицы шлама округлой формы.

Как правило, наибольшему разрушению по механизму микроскалывания подвергаются лицевая грань Л зерна, в меньшей степени боковые и тыльные грани. При врезании вершины зерна в керамику первоначально происходят микросколы 1 на вершине, а затем на ребрах, ограничивающих Л. При образовании последовательных микросколов формируется протяженный поврежденный участок по всему периметру Л. Этот процесс является позитивным для изменения профиля РПК и повышения режущей способности алмазного круга. Многочисленные микросколы создают острые режущие кромки, которые активно участвуют в формировании поверхностного слоя керамики, образуя продольные риски на поверхности. Другим следствием разрушения зерен по механизму последовательных микросколов является образование ультрадисперсных алмазных осколков и частиц керамики (при прорезании продольных рисок), которые входят в состав суспензии в качестве сверхтвердой абразивной составляющей.

В данном примере боковая грань *Б1* зерна не имеет каких-либо заметных повреждений (за исключением ребер), а на грани *Б2* происходит макроскол с сокращением площади (в отдельных случаях с исчезновением) поврежденного участка на ребре, о чем свидетельствует морфология образовавшейся поверхности. При разрушении верхних и боковых ребер на лицевой грани *Л* зерна значительно увеличиваются нормальные напряжения на его тыльной грани *T*, приводящие к макросколам. Из рис. 2 видно, что на *T* зерна имеются следы двух фасетчатых макросколов 2 и 3 с четко выраженными ступеньками, скол 3 имеет значительно меньший размер, чем скол 2.

Появление участков разрушений на зернах означает увеличение тепловых и силовых нагрузок, действующих на зерно при контакте с керамикой, и последующее разрушение зерна по механизму макроскола. Пример такого разрушения двух граней зерна показан на рис. З. Видно, что первоначально произошло разрушение вершины 1 зерна по механизму последовательных микросколов, а затем под действием термоусталостных явлений произошли два последовательных макроскола 2 и 3 гранях зерна на Л1 и Б соответственно. Видно, что поверхности



Рис. 2. Фрагмент активного зерна с многочисленными микросколами



Рис. 3. Разрушение алмазного зерна по механизму макроскола

фасетчатого скола 1 с четко ориентированными параллельными гребнями проявляют структуру природного алмаза и механизм макроскола, основанный на растрескивании поверхностного слоя алмаза с образованием своеобразной мозаики. Отсутствие трещин между разрушенным зерном, связкой и слоем шлама свидетельствует об отсутствии упругих перемещений зерна перед разрушением и его надежном закреплении в связке. Разрушение зерен по механизму макроскола означает сглаживание профиля РПК за счет выравнивания высоты выступающих зерен, и это является негативным фактором влияния на режущую способность алмазного круга. Однако при вспомогательной правке и принудительном очищении РПК эти разрушенные зерна «выходят» на поверхность и становятся способными к дальнейшему удалению припуска керамики с заготовки. Это, безусловно, позитивный фактор в изменении профиля РПК.

Наиболее неблагоприятными процессами в изменении профиля РПК являются выпадение зерен из связки и сглаживание РПК по следующему механизму. В локальной области вокруг наиболее выступающего зерна на РПК, имеющей наименьшее заглубление в связку, под действием высоких силовых и тепловых нагрузок происходят упругие деформации связки. Их высокочастотный характер приводит к быстрому образованию эксплуатационных несплошностей на границе зерно – связка и последующему зарождению трещин, ослабляющих силу удержания зерна на РПК. Зерно начинает циклические перемещения с «проворотами» в посадочном месте с постоянно увеличивающейся амплитудой. Одновременно с этим слой шлама заполняет освобождающееся пространство между гранями зерна и боковыми поверхностями посадочного места. Образовавшиеся «клинья» выдавливают зерно с поверхности РПК, что приводит к уменьшению его заглубления и последующему выпадению из связки практически целых зерен. Результат действия этого механизма — значительное выравнивание профиля РПК.

Предложенный механизм выпадения зерен, слабо удерживаемых связкой, иллюстрирует разрушение границы зерно – связка (рис. 4). Видно воздействие повышенных нагрузок привело на первом этапе к разрушению вершин 1 и ребер 2 по механизму последовательных микросколов, последующему разрушению мостиков связи с образованием глубоких контурных полостей 3 на границе зерно – связка и расшатыванию зерна в связке, облегчающему его выпадение. Зерно от окончательного выпадения удерживает неразрушенная граница 4 между его тыльной гранью T и связкой. Образование и рост трещин 5 в связке может провоцировать выпадение соседних зерен.



Рис. 4. Упругое перемещение зерна в связке

Наиболее существенное изменение профиля РПК связано с непрерывным осаждением слоя шлама на РПК. Морфологический рисунок поверхности шлама формируют сплющенные частицы сглаженной формы (рис. 5). Эти плотноупакованные расплющенные частицы 1 покрывают ограненные частицы-осколки керамики и зерен 2 разных размеров. На поверхности слоя имеются многочисленные поры 3; трещин в этом слое не обнаружено. Особенностью морфологии поверхности шлама являются удлиненные навалы на тыльной стороне зерен. Ширина этих навалов соответствует поперечному размеру зерен, а высота уменьшается в направлении от зерна [7]. Причина их образования связана со специфическим движением жидкости вокруг зерна с образованием внутренней турбулентной зоны.

Образование слоя шлама на РПК происходит под действием двух механизмов. Первый заключается в налипании капель и частиц округлой формы из суспензии, в которой дисперсионная среда



Рис. 5. Морфология поверхности слоя шлама на РПК

образована смазочно-охлаждающей жидкостью, а дисперсная фаза — ультрадисперсными частицами — осколками керамики, зерен и связки. Возможность осаждения частиц дисперсной фазы на РПК объясняется кинетической неустойчивостью суспензии, способной расслаиваться на составляющие фазы при ее нестабильном течении с крайне высокой скоростью в узком пространстве между РПК и поверхностью керамики. Одновременно с этим действует второй механизм, основанный на внедрении крупных осколков алмазов и диспергированных конгломератов керамики в связку из-за неспособности суспензии удалить их из контактной зоны. Совместное действие этих механизмов создает прочную адгезионную связь слоя шлама со связкой.

Присутствие слоя шлама на поверхности РПК становится отчетливо заметным уже после 5 мин непрерывного шлифования, причем интенсификация режима шлифования приводит к значительному увеличению скорости его формирования и толщины слоя. После 15 мин шлифования слой шлама покрывает до 85 % площади связки, а через 30 мин этот слой полностью покрывает исходный профиль РПК. Изучение участков РПК, на которых слой шлама отделился от связки в процессе ультразвуковой мойки, показало, что зерна, изолированные слоем шлама, находятся практически в бездефектном состоянии.

Образование и увеличение толщины слоя шлама оказывает крайне негативное влияние на профиль РПК, в результате чего ухудшается трибология контакта РПК с керамикой за счет появления дополнительных точек динамического соприкосновения, затрудняется съем припуска с керамической заготовки и заметно снижается качество обработки.

Библиографический список

1. *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.

2. *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.

3. *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.

4. **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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием оригинальной методики изучена природа изменения профиля рабочей поверхности алмазного круга при шлифовании высокоплотной Al₂O₃-TiC-керамики. Установлено, что основными механизмами изменения профиля РПК являются: разрушение зерен, выпадение зерен из связки, осаждение слоя шлама. В разрушении зерен задействованы механизмы микро- и макросколов. Выпадение частично разрушенных зерен связано с упругими перемещениями связки, приводящими к образованию глубоких контурных полостей на границе зерно – связка и расшатыванию зерна. Слой шлама осаждается на РПК в результате налипания частиц из суспензии, образованной смазочно-охлаждающей жидкостью и ультрадисперсными частицами-осколками керамики, зерен и связки, а также внедрения крупных осколков алмазов и диспергированных конгломератов керамики в связку. Показано, что при общей зависимости интенсивности этих механизмов от продолжительности непрерывной работы алмазного круга и режима шлифования превалирующее действие на изменение РПК оказывает осаждение слоя шлама. Уменьшить интенсивность образования слоя шлама и его негативные последствия можно выявлением закономерностей гидродинамических процессов в области контактного взаимодействия алмазного круга с керамикой.

* * *

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

5. **Ohbuchi, Yoshifumi.** Warp in high precision cut-off grinding of Al₂O₃-TiC ceramic thin plate / Yoshifumi Ohbuchi, Tetsuo Matsuo, Noboru Ueda // CIRP Annals - Manufacturing Technology. — 1999. — Vol. 48. — P. 285-288.

6. Yamamoto, Yuki. Investigation on high depth of cut of ultra-smoothness grinding of Al_2O_3 -TiC ceramic / Yuki Yamamoto, Heiji Yasui, Yusuke Tanaka [et al.] // Proc. ASPE 2007 Annual Meeting. — 2007. — P. 394-397.

7. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь профиля рабочей поверхности алмазного круга с качеством шлифованной поверхности Al₂O₃-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 11. — С. 64-70.

8. *Семко, М. Ф.* Основы алмазного шлифования / *М. Ф. Семко, А. И. Грабченко, А. Ф. Раб* [и др.]. — Киев : Техшка, 1978. — 192 с.

9. 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. 10. **Ваксер, Д. Б.** Алмазная обработка технической керамики / Д. Б. Ваксер, В. А. Иванов, Н. В. Никитков [и др.]. — Л. : Машиностроение, 1976. — 160 с.

11. *Грабченко, А. И.* Расширение технологических возможностей алмазного шлифования / А. И. Грабченко. — Харьков : Вища школа, 1985. — 184 с.

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

13. Лавриненко, В. И. Влияние физико-механических характеристик синтетических алмазных порошков марки АС6 на износостойкость шлифовального инструмента / В. И. Лавриненко, Г. Д. Ильницкая, Г. А. Петасюк // Сверхтвердые материалы. — 2013. — № 5. — С. 72-81.

14. *Kuzin, V. V.* Correlation of diamond grinding regimes with Al₂O₃-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 Al₂O₃-TiCкерамики / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 9. — С. 63-68.

15. *Kuzin, V. V.* Features of Al₂O₃–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 Al₂O₃-ТіС-керамики при алмазном шлифовании / В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев // Новые огнеупоры. — 2017. — № 5. — С. 63–67.

> Получено 07.04.21 © В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Graphene 2021 — Европейская конференция и выставка графена и 2D-материалов 26–29 октября 2021 г. Гренобль, Франция

http://www.grapheneconf.com/2021/venue.php

October 26-29 Grenoble (France) К. т. н. **А. С. Семиненко**, д. т. н. **К. И. Логачёв** (🖂), к. т. н. **А. Б. Гольцов**, д. т. н. **О. А. Аверкова**

ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В. Г. Шухова», Белгород, Россия

удк 533.6:628.511.2 СНИЖЕНИЕ ПЫЛЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗАГРУЗКЕ БУНКЕРОВ ПОРОШКООБРАЗНЫМ МАТЕРИАЛОМ. Часть 2. Результаты численно-экспериментальных исследований*

По полученным аналитическим зависимостям доказана целесообразность веерной загрузки бункеров порошкообразным сыпучим материалом. Предложена конструкция кольцевого загрузочного устройства, снижающего пылеобразование, использующая эффект Коанда. Численно и экспериментально определены рациональные конструктивно-технологические параметры разработанного устройства.

Ключевые слова: обеспыливание, сыпучие материалы, эффект Коанда, загрузочное устройство.

РАСЧЕТ СТРУЙНЫХ ТЕЧЕНИЙ

Сиспользованием соотношений (1)-(3), приведенных в части 1 статьи, и уравнения движения пылевых частиц в универсальной математической среде Maple составлены программы расчета полей скоростей воздушных потоков и траекторий частиц. Полученные профили скорости (рис. 1) характеризуют динамику пылевоздушных потоков в полости бункера: значение продольной скорости характеризует пылеобразование при соударении струи падающего материала с преградой, а поперечной скорости — интенсивность эжекции воздуха. Окружная составляющая скорости используется для правильного построения траекторий движения пылевых частиц.

На конечное значение концентрации пылевых частиц в аспирационном воздухе от бункера может повлиять унос материала непосредственно из загрузочной струи.

Сравнение осевых максимальных скоростей при удалении от крышки бункера показало, что пылеобразующая способность веерной струи значительно ниже, чем в случае осесимметричной и плоской струй (рис. 2), что важно для за-

⊠ К. И. Логачёв E-mail: kilogachev@mail.ru дач совершенствования систем аспирации [1, 2] и обеспыливания при загрузке сыпучих материалов [3, 4] в бункеры силосного типа.

Формирование веерной струи снижает скорость взаимодействия с загруженным материалом, а следовательно, и пылеобразование при загрузке материала. На основании уравнений динамики воздушных потоков построены траектории пылевых частиц [5–8] при загрузке бункера с формированием веерной струи, характеризующие ее сепарационные особенности (рис. 3).

ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСПЫТАНИЯ УСТРОЙСТВА

Устройство для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих веществ прошло промышленные испытания в условиях загрузки силосного склада цементного завода ЗАО «Белгородский цемент» (табл. 1).

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ

Измерения проводились при 21,3 °С. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2 при начальной скорости потока 5 м/с. Сравнение средних значений скорости с расчетами, выполненными при помощи программного комплекса Solid Works (см. табл. 2), показывает высокую степень их связи. Коэффициент корреляции Пирсона равен 0,998±0,0029. Достоверность расчетов подтверждается критерием Стьюдента, равным 0,024, и критерием Фишера, равным 1,47. Хорошая сходимость результатов проведенных вычислительных и лабораторных экспериментов позволяет использовать для дальнейших экспериментальных исследований программный комплекс Solid Works, в соответствии с разработанным планом.

^{*} Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 2 за 2021 г.



Рис. 1. Поле скоростей воздушной струи при формировании осесимметричной свободной (*I*), плоской (*II*) и веерной струи (*III*) в узле загрузки бункера: *a* — продольная составляющая скорости; *б* — поперечная составляющая скорости; *в* — окружная составляющая скорости



Рис. 2. Изменение осевой скорости струи при удалении от крышки бункера: 1 — плоская струя; 2 — осесимметричная струя; 3 — веерная струя

В табл. З представлены основные результаты вычислительного эксперимента при различных начальных скоростях потока.



Рис. 3. Траектории пылевых частиц различного диаметра при формировании веерной струи

Максимальное значение составляющей скорости по оси X достигается в эксперименте № 4. Кроме того, эффект налипания воздушной струи

Таблица 1. Резу	ильтаты промышленн	ных испытаний
TOOTHING THE OP		

	•				
	Характеристик	а места замера	Замеры с предлагаемым устройством		
Показатель	перед рукавным	после рукавного	перед рукавным	после рукавного	
	фильтром	фильтра	фильтром	фильтра	
Температура, °С	49	44	47	43	
Разрежение, мм вод. ст.	64	108	63	109	
Количество аспираци-	10527,322	10840,952	10625,548	11002,224	
онного воздуха, м ³ /ч					
Подсосы, %	5,05	5,05	7,09	7,09	
Запыленность, мг/(Н·м ³)	8998,016	102,713	5886,50	78,019	
Количество пыли в	22,202	0,266	14,660	0,205	
аспирационном воз-					
духе, г/с					
Степень очистки, %	98,8	98,8	98,6	98,6	

	VELTATLI AVCEORIMOUTA ELULIV MCCEO	RODOUM
$1 a u u v u u a z \cdot res$		

Номер	Скорость, м/с									
экспери-	замеры в точках линии измерения скорости					среднее значение по линии	результат численного эксперимента			
мента	мента 1 2 3 4 5			измерения скорости	SolidWorks уравнения регре					
1	4,63	4,54	4,52	3,97	3,27	4,186	4,76	4,205		
2	2,53	1,42	1,21	1,04	0,56	1,352	1,20	1,299		
3	0,91	0,69	0,53	0,51	0,42	0,612	0,64	0,478		
4	0,09	0,23	0,61	1,10	0,73	0,552	0,23	-0,266		

наблюдается в экспериментах № 1, 4, 5, 7, 8, 10 и 13 (см. табл. 3 и рис. 4, *a*). Устойчивый эффект Коанда в серии экспериментов при скорости $V_{\rm BX} = 5$ м/с проявляется при $V_{\rm med} > 0,13$ м/с и $V_{\rm max} > 0,36$ м/с.

На рис. 4, δ показаны результаты экспериментов, в которых коандовское течение не было сформировано. Геометрические характеристики, соответствующие экспериментам 2, 3, 6, 9, 11, 12, 14, 16, нежелательны при работе исследуемого устройства. В экспериментах 9 и 11 основной поток воздуха устремляется вниз несмотря на то, что в некоторых направлениях от оси входа воздуха происходит налипание, но оно является неустойчивым и хаотичным.

Линии тока и векторы движения воздуха, полученные при моделировании работы исследуемого устройства при различных комбинациях факторов эксперимента (рис. 5), подтверждают существующую теорию коандовских течений: сцепление движущегося потока обеспечивает вовлечение в поток окружающей среды.

Чем выше составляющая скорости на ось X, тем устойчивее налипание струи. В то же время, увеличение скорости воздуха во входном патрубке до 15 м/с и выше приводит к увеличению проекции скорости V_{med} и V_{max} на ось X. Налипание струи в экспериментах 9 и 11 не происходит. Имеющееся соотношение конструктивных параметров не обеспечивает формирование условий для проявления эффекта Коанда. В экспериментах 1, 4, 5, 7, 10, 13 данный эффект сохранил свое проявление при скорости во входном патрубке 15 и 25 м/с (рис. 6).

Таблица 3. Факторы и	результаты	вычислительного	эксперимента*
----------------------	------------	-----------------	---------------

Номер				$V_{\rm bx} = 5 {\rm m/c}$		V _{вх} = 15 м/с		V _{вх} = 25 м/с	
экспери- мента	R_{1}/R_{2}	β'/β	γ	$V_{ m med}$	$V_{ m max}$	$V_{ m med}$	$V_{ m max}$	$V_{ m med}$	$V_{ m max}$
1	0,65	0,15	79	0,30	0,62	0,77	1,89	1,73	3,60
2	0,65	0,15	11	-0,03	0	-0,08	0	-0,17	0
3	0,65	0,85	11	-0,026	0	-0,067	0	-0,12	0
4	0,95	0,85	79	1,54	4,76	4,24	14,51	7,37	26,60
5	0,80	0,50	88,76	0,26	0,70	0,61	1,81	1,12	3,25
6	0,95	0,85	11	0	0,03	0,04	0,17	0,01	0,11
7	0,80	0,50	45	0,13	0,36	0,37	1,04	0,66	1,66
8	0,99	0,50	45	0,63	1,20	1,93	3,61	2,60	5,24
9	0,80	0,95	45	0,07	0,09	0,32	0,74	0,37	0,54
10	0,95	0,15	79	0,31	0,64	0,96	2,05	1,55	3,45
11	0,65	0,85	79	0,08	0,23	0,40	1,23	0,10	0,91
12	0,95	0,15	11	0	0,03	-0,11	-0,01	-0,04	0,11
13	0,80	0,05	45	0,35	0,62	1,07	1,89	2,05	3,14
14	0,61	0,50	45	-0,04	-0,001	-0,12	-0,02	-0,19	-0,02
15	0,80	0,50	45	0,20	0,43	0,56	1,30	0,83	2,17
16	0,80	0,50	1,24	-0,02	0	-0,08	0	-0,11	0
* V _{max} — максимальная скорость V _x в плоскости измерения; V _{med} — средняя скорость V _x в плоскости измерения. Жирным									
шрифтом выделены результаты экспериментов, в которых произошло налипание струи, что характеризует изменение на-								менение на-	
правления движения струи, согласно эффекту Коанда.									

66



Рис. 4. Профили скоростей на измеряемой линии при V_{вх} = 5 м/с, построенные по результатам экспериментов с налипанием струи (*a*) и при отсутствии налипания струи (*б*)



Рис. 5. Линии тока и векторы движения воздуха, полученные при V_{вх} = 5 м/с в экспериментах № 1 (*a*), 2 (*б*), 3 (*в*), 4 (*г*), 5 (*д*) и 7 (*е*)



Рис. 6. Профили скоростей на измеряемой линии в эксперименте № 4 при разных V_{вх} (указаны на кривых)

Можно выделить три типа струи: налипающая на верхнюю стенку (эксперименты 1, 4, 5, 7, 8, 10, 13, 15), наклонная (эксперимент 11) и направленная вертикально вниз (эксперименты 2, 3, 6, 9, 12, 14, 16). Результаты данных исследований полезны для проектирования вентиляционных систем с использованием струйных воздушных течений [11–13].

УРАВНЕНИЯ РЕГРЕССИИ

Для выявления рационального соотношения конструктивно-режимных параметров, обеспечивающих создание эффекта Коанда, получены следующие уравнения регрессии:

– при скорости $V_{\text{вх}} = 5$ м/с

$$\begin{split} V_{\rm med} &= -0.2576 + 0.42235 \cdot (R_1/R_2) + 0.60082 \cdot (\beta'/\beta) + \\ &+ 0.01460 \cdot \gamma - 1.139 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.0163 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - \\ &- 0.0709 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 0.10182 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma, \end{split}$$

Таблица 4. Ведомость расчета коэффициента детерминации

Параметр	$V_{ m med}$	$V_{\rm max}$	Параметр	$V_{ m med}$	$V_{ m max}$
Множест. — R	0,94	0,94	<i>MS</i> — Модель	0,29	2,57
Множест. $-R_2$	0,88	0,89	SS — Остаток	0,27	2,29
Скоррект $-R_2$	0,78	0,79	сс — Остаток	8	8
SS — Модель	2,06	17,96	<i>MS</i> — Остаток	0,034	0,286
<i>сс</i> — Модель	7	7	F	8,61	8,97
			α	0.003	0.003



$$\begin{split} V_{\max} &= -0.0713 + 0.43151 \cdot (R_1/R_2) + 1.7860 \cdot (\beta'/\beta) + \\ 0.03714 \cdot \gamma &= 3.474 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.0479 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - \\ 0.2135 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 0.31583 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma; \end{split}$$

– при скорости V_{вх} = 15 м/с

$$\begin{split} V_{\rm med} &= -0.3388 + 0.65404 \cdot (R_1/R_2) + 0.87675 \cdot (\beta'/\beta) + \\ &+ 0.02590 \cdot \gamma - 2.054 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.0261 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - \\ &- 0.1680 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 0.24601 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma, \end{split}$$

$$\begin{split} V_{\max} &= 0.16692 + 0.73182 \cdot (R_1/R_2) + 4.4479 \cdot (\beta'/\beta) + \\ &+ 0.09785 \cdot \gamma - 9.111 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.1276 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - \\ &- 0.6029 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 0.90616 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma; \end{split}$$

- при скорости V_{вх} = 25 м/с

$$\begin{split} V_{\text{med}} &= 0.16692 + 0.73182 \cdot (R_1/R_2) + 4.4479 \cdot (\beta'/\beta) + \\ &+ 0.09785 \cdot \gamma - 9.111 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.1276 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - \\ &- 0.6029 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 0.90616 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma, \end{split}$$

 $V_{\max} = 0.29225 + 1.3098 \cdot (R_1/R_2) + 10.575 \cdot (\beta'/\beta) + 0.22003 \cdot \gamma - 19.90 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) - 0.2842 \cdot (R_1/R_2) \cdot \gamma - 1.233 \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma + 1.8095 \cdot (R_1/R_2) \cdot (\beta'/\beta) \cdot \gamma.$

Полученные регрессионные уравнения имеют приемлемый уровень значимости, коэффициент детерминации составляет 0,78 (табл. 4). На рис. 7 показан график наблюдаемых и предсказанных значений.

На основании полученных регрессионных уравнений были построены графики функции желательности (рис. 8), соответствующие предсказанным значениям каждой зависимой переменной. На графике функции желательности отображена желательность отклика (V_{max} или V_{med}), лежащая в интервале от 0 до 1 вместе с наблюдаемыми диапазонами для каждой зависимой переменной. Данный график построен для общей желательности на каждом уровне каждого фактора $(R_1/R_2, \beta'/\beta, \gamma)$, при этом другие факторы зафиксированы в текущих уровнях. Проанализировав профили (рис. 8) совместно с контурами желательности (рис. 9), можно определить рациональное соотношение конструктивных параметров для получения желаемого значения отклика.

Желаемым значением отклика являются максимальные значения $V_{\rm max}$ и $V_{\rm med}$, так как именно в этом случае налипание струи проявляется наиболее характерно. Функцию желательности определяли при следующих диапа-



Рис. 7. Графики наблюдаемых и предсказанных значений проекции скоростей V_{max} (a) и V_{med} (б) на ось х



β'/β = 0,15-0,85; γ = 10-80°. Данные диапазоны выбраны исходя из технологических соображений. В качестве рациональных конструктивных

 $R_1/R_2 = 0.9; \beta'/\beta = 0.85; \gamma = 80^{\circ}.$

На налипание струи особое влияние оказывают малый размер щели между конусом и тором, положение конуса, обеспечивающее наилучшее подтекание воздуха к конусу снизу, и достаточно высокий угол β'. Именно при таком сочетании проявляется эффект Коанда в исследуемом загрузочном устройстве. Когда щель становится шире, или конус слишком сильно опускается вниз или поднимается вверх, происходит разрушение налипающей струи.

Полученные уравнения можно использовать в дальнейшем для оптимизации работы предлагаемого загрузочного устройства в условиях производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из дифференциальных уравнений классической теории пограничного слоя получены аналитические выражения для определения составляющих скорости воздушного потока в осесимметричных, плоских и веерных струях при загрузке бункеров. Из сравнения построенных профилей составляющих скорости следует, что минимальной пылеобразующей способностью обладает веерная струя.

Разработана и запатентована оригинальная конструкция устройства для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих материалов, в аэродинамическую схему которого заложен эффект Коанда, формирующий веерную струю с изменением направления ее движения, что обеспечивает снижение эрозии складированного материала. Экспериментально подтверждена работоспособность конструкции устройства для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих материалов.

Разработана математическая модель воздушного течения в загрузочном узле бункера

Библиографический список

1. **Wang, D.** Study of airflow induced by regular particles in freefall through tubes / D. Wang, X. Li // Advanced Powder Technology. — 2020. — Vol. 31, \mathbb{N}_{2} 1. — P. 169–180.

2. *Li*, *X*. Model for induced airflow velocity of falling materials in semi-closed transfer station based on similitude theory / *X*. *Li*, *Q*. *Li*, *D*. *Zhang* [et al.] // Advanced Powder Technology. — 2015. — Vol. 26, № 1. — P. 236–243.

3. Li, Xiaochuan. Developments in studies of air entrained by falling bulk materials / Xiaochuan Li, Qili Wang, Qi Liu, Yafei Hu // Powder Technology. — 2016. — Vol. 291, \mathbb{N} 4. — P. 159–169.

4. *Fan, C.* Study on induced airflow characteristic and dust particle diffusion law at transshipment point / *C. Fan, Q. Qi, X. Chen, S. Ge //* Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 2020.

 Logachev, K. I. Simulations of dust dynamics around a cone hood in updraft conditions / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // J. Occup. Environ. Hyg. — 2018. — Vol. 15. — P. 715-731.
 Logachev, K. I. Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above в программном комплексе SolidWorks. Путем сравнения экспериментальных и расчетных данных установлены достоверность и адекватность расчетных полей скоростей, формируемых предложенным устройством для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих веществ. Определены эффективные режимы работы устройства для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих материалов.

Получены регрессионные уравнения, позволяющие определить геометрические характеристики устройства для снижения пылеобразования при загрузке сыпучих материалов, для создания необходимых условий, обеспечивающих инерционную сепарацию и осаждение частиц в полости бункеров.

Разработаны схемы системы вентиляции бункеров при пневмотранспортном складировании порошкообразных материалов, обеспечивающих снижение концентрации пылевых частиц в аспирационном воздухе за счет включения в аэродинамическую схему загрузочного узла эффекта Коанда. Разработаны методики расчета предлагаемых технических решений.

Проведены промышленные испытания устройства для снижения пылеобразования в условиях загрузки группы из 4 цементных силосов с учетом установки предлагаемого устройства в один из них. Запыленность воздуха перед рукавным фильтром снизилась от 8998,016 до 5886,50 мг/(Н·м³), количество пыли в аспирационном воздухе уменьшилось от 22,202 до 14,660 г/с.

* * *

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-79-10025).

an impermeable plane. Part 1. A mathematical model and algorithm for its computer implementation / K. I. Logachev, O. A. Averkova, E. I. Tolmacheva [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 56. — P. 679-683.

Логачев, К. И. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 1. Математическая модель и алгоритм ее компьютерной реализации / К. И. Логачев, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 12. — С.56-60.

7. *Logachev, K. I.* Modeling of air and dust flows in the range of action of a round suction funnel above an impermeable plane. Part 2. Characteristics of separation region and efficiency of capture of dust particles / *K. I. Logachev, O. A. Averkova, E. I. Tolmacheva* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2016. — Vol. 57. — P.103–107.

Логачев, К. И. Моделирование пылевоздушных течений в спектре действия круглого отсоса-раструба над непроницаемой плоскостью. Часть 2. Характеристики отрывной области и эффективность улавливания пылевых частиц / К. И. Логачев, О. А. Аверкова, Е. И. Толмачева [и др.] // Новые огнеупоры. — 2016. — № 2. — С. 62-66. 8. *Logachev, K.* Improving dust capture efficiency with local exhaust hoods in manicure shops / *K. Logachev, A. Ziganshin, O. Kryukova* [et al.] // Building and Environment. — 2020. — Vol, 181. — Article № 107124.

9. *Huang, Y.* Study on ventilation performance of lateral exhaust hood under the influence of two high-temperature buoyant jets / *Y. Huang, K. Lu, J. Guo* [et al.] // Building and Environment. — 2020. — Vol. 177. — Article \mathbb{N} 106849.

10. *Huang, Y.* Study on limit flow ratio method for a lateral exhaust hood above high-temperature buoyant jets / *Y. Huang, K. Lu, Y. Wang* [et al.] // Sustainable Cities and Society. — 2020. — Vol. 54. — Article № 101969.

11. *Wang, Y.* Lateral ventilation performance for removal of pulsating buoyant jet under the influence of high-

temperature plume / Y. Wang, L. Cao, Y. Huang, Y. Cao // Indoor and Built Environment. — 2020. — Vol. 29, № 4.

12. *Huang, Y.* Performance of constant exhaust ventilation for removal of transient high-temperature contaminated airflows and ventilation-performance comparison between two local exhaust hoods / *Y. Huang, Y. Wang, L. Liu* [et al.] // Energy and Buildings. — 2017. — Vol. 154. — P. 207—216.

13. *Huang, Y.* Ventilation guidelines for controlling smoke, dust, droplets and waste heat: Four representative case studies in Chinese industrial buildings / *Y. Huang, Y. Wang, X. Ren* [et al.] // Energy and Buildings. — 2016. — Vol. 128. — P. 834–844. ■

Получено 24.10.20 © А. С. Семиненко, К. И. Логачёв, А. Б. Гольцов, О. А. Аверкова, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ


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 (А4) 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 Exel), 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 оттиск 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.
- 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. 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.

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, adress 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 Exel diagrams), introdused 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 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.
- 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. 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

ABSTRACTS

UDC 666.762.1+666.762.5]:666.1.031.2/.6

Analysis of quality parameters of fused cast AZS refractories for glass-making furnaces

Dzyuzer, V. Ya. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 3–9.

A comprehensive analysis of the guality parameters of fused-cast aluminum-zirconium-silicate (AZS) refractories for glass furnaces has been carried out. It is shown that the assessment of the quality of AZS refractories by the content of ZrO_2 and density in them does not give an objective idea of their operational properties. Of fundamental importance are the chemical composition and behavior of the glass phase, which determine the volume and temperature of the onset of exudation. Among the most important conditions for obtaining high-quality AZS refractories, characterized by a melting volume of 2-3 % of the glass phase and a melting start temperature above 1400 °C, include the oxidative melting technology and the content of impurities in the chemical composition of the refractory no more than 0,25-0,30 %. The conditions for the service of AZS refractories in the melting basin and the working space of glass-melting furnaces are formulated. Their influence on the course of the exudation process, the corrosion resistance of refractories and the formation of defects in glass is shown. Ill. 2. Ref. 30. Tab. 4.

Key words: glass-making furnace, fused cast AZS refractory, exudation of glass phase, corrosion, glass defects, working space, brewing basin.

UDC 622.691:66.47.75].017:533.6 Modification of technology and aerodynamics of moving hot bulk materials

Davydov S. Ya., Makarov V. N., Makarov N. V. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 10–14.

Variants of pneumatic transport with temperature data of the material are given. Methods for protecting the container from thermal heating are listed. An unloading device for cargo containers for pipeline transport of hot bulk materials has been developed. The proposed system of two integral equations will make it possible to calculate with sufficient accuracy the required compressed air pressure, geometric parameters of aerodynamic ridges for a given length of the unloading section of rotating containers and their translational speed. The presence of aerodynamic ridges will reduce the loss of energy from friction when moving containers in a spiral. Ill. 3. Ref. 11. Tab. 3.

Key words: hot bulk material, pneumatic transport, material temperature, nozzle for overturning loaded containers.

UDC 662.998-4

Basis of rational design of mineral wool product polymerization furnace on conveyor horizontal dryer

Matyukhina A.V., Matyukhin V. I., Yashmanova N. V. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 15–19.

The structural features of the thermal unit for the production of molded heat insulation materials and their technological parameters must be in full compliance with the properties of the initial materials and are determined by the production program of the enterprise. Based on the peculiarities of gas dynamics formation, the structural parameters of the thermal chamber are determined: dimensions, shape of the internal surface, presence of longitudinal and transverse seals, extent and parameters of heat treatment. Method of thermal calculation including separate consideration of conditions of mineral wool carpet heating in heat chamber and formation of heat carrier flow in furnace is proposed. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: polymerization furnace, design features, gas recirculation, thermal calculation, thermal efficiency.

UDC 666.3:661.862.22

Methods for obtaining transparent polycrystalline ceramics from aluminum oxide (review article)

Oparina I. B., Kolmakov A. G. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 20–26.

The article analyzes the main methods for obtaining transparent polycrystalline ceramics from Al_2O_3 : hot pressing, hot isostatic pressing and spark plasma sintering (SPS). To obtain transparent polycrystalline Al_2O_3 , a high-purity α - Al_2O_3 powder with a nano- or submicron particle size and a narrow size distribution is used as a starting material. The best optical and mechanical results can be obtained by multistage sintering with the final stage of hot isostatic pressing. In addition, the quality of Al_2O_3 , ZrO_2 . Ill. 4. Ref. 46. Tab. 1.

Key words: transmittance, hot isostatic pressing, solid phase sintering, spark plasma sintering, transparency, polycrystalline ceramics.

UDC 666.3:662.8.055.3

Structure and mechanical properties of hotpressed composite ceramics W₂B₅-ZrB₂-SiC-B₄C

Nesmelov D. D., Ordan'yan S. S., Udalov Yu. P. // New Refractories. — 2021. — No4. — P. 27–33.

A high-density ceramic material (97 % of theoretical density) was obtained by hot pressing of ball-milled powders W_2B_5 , ZrB₂, SiC and B₄C with holding for 15 minutes at a temperature of 1850 °C and a pressure of 30 MPa in an argon atmosphere. The structure and composition of material were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Vickers hardness (19,3 GPa), crack resistance coefficient (5,7 MPa·m^{1/2}) and bending strength (695 MPa) were determined. Ill. 4. Ref. 46. Tab. 1.

Key words: ceramics, hot pressing, tungsten boride, zirconium boride, silicon carbide, boron carbide, bending strength, flexural strength, hardness, fracture toughness.

UDC 669.18.046:621.746.22

Sintered material based on titanium carbide to increase the service life of slide gates

Antipov M. S., Chizhikov A. P., Konstantinov A. S., Bazhin P. M. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 34–37.

A new cermet material based on titanium carbide with a complex bond consisting of nichrome and nickel, additionally hardened with chromium carbide and a solid solution of chromium in titanium carbide, has been obtained. The influence of the technological parameters of the SHS-extrusion method (the delay time before the application of pressure, the pressing pressure, the speed of the press plunger movement) on the length of the extruded rod is studied, the optimal parameters are found. The microstructure and phase composition of the obtained material was investigated, the physical and mechanical characteristics were measured, and a comparison with analogs was given. It is shown that the microstructure, phase composition, and crystal lattice parameters of the phases do not change depending on the diameter of the extruded rod. Ill. 3. Ref. 14. Tab. 2.

Key words: SHS extrusion, cermet material, slide gate, titanium carbide.

UDC 621.1.016

Determination of thermophysical characteristics of reinforcing cermet coatings

Titov N. V., Kolomeichenko A. V., Soloviev R. Yu., Chumakov P. V. // New Refractories.- 2021.- No 4. - P. 38–41.

The results of a study of the effect of temperature on the thermophysical characteristics of cermet coatings formed by carbide arc hardening (KVDU) are presented. It was found that with an increase in temperature from 25 to 970 °C, the coefficient of thermal conductivity λ of the coatings varies in the range from 18,1 to 24,0 W/(m·K), the specific heat from the coatings in the range from 560 to 895 J/(kg·K), and the thermal diffusivity coefficient a practically does not change, its average value is 5,1·10⁻⁶ m²/s. The results of the research can be used to simulate the formation of high-quality metal-ceramic coatings by the KVDU method. Ill. 1. Ref. 21. Tab. 1.

Key words: cermet coating, thermophysical characteristics, thermal conductivity coefficient, specific heat capacity, thermal diffusivity coefficient, carbide arc hardening (KVDU).

UDC 666.762.85:621.791.3

Soldering methods for obtaining permanent joints of ceramic composites with metals (review article)

Kulik V. I., Nilov A. S., Bogachev E. A., Larionov N. V. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 42–52.

The article analyzes the use of soldering methods to obtain high-temperature permanent joints of silicon carbide ceramic matrix composites (CMC) with metals. The main problems in joining CMC with metals are considered, associated with poor wettability of CMC with metal melts, a significant difference in the LTEC of CMC and metals, and the formation of substances with high hardness and brittleness in the connecting layer. An analysis of the practical experience of using traditional and diffusion brazing methods for joining C_f/SiC type CMC with metal alloys based on Ni, Nb, Ti, Mb and stainless steel is carried out. The most typical compositions of solders and technological modes of soldering processes are considered. It is shown that these technologies make it possible to create reliable and strong joints of parts made of CMC and various metals. Ill. 4. Ref. 48. Tab. 2.

Key words: permanent joints, soldering, diffusion bonding, solders, ceramic-matrix composites, silicon carbide matrix, refractory alloys.

UDC 691.421:628.4.038]:699.841

Phase composition of earthquake-resistant bricks fired at various temperatures based on inter-

shale clay and aluminium-containing slag from the production of metallic chromium

Abdrakhimov V. Z., Abdrakhimova E. S. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 53–57.

Most low-melting (brick-tile) clays in the Russian Federation are classified as semi-acidic and acidic, and not baked with a high content of coloring oxides (Fe₂O₃ > 3 %) and a low content of aluminum oxide (12-15 %). With such a content of aluminum oxide in clay components, it is impossible to get bricks of M150 or more grades from them. For the construction of load-bearing walls of the lower floors of high-rise buildings (10 floors or more), ceramic bricks of the M150-M300 grades are required. In this work, a ceramic earthquake-resistant brick was obtained based on waste oil shale-inter-shale clav used as a clav component. and aluminum-containing slag from the production of metal chromium, used as a thinning agent without the use of natural traditional raw materials. Earthquake-resistant bricks fired in the temperature range of 1050-1100 °C had a grade of M150–M175. Studies of the phase composition of ceramic bricks showed that at a temperature of 1100 °C in had a grade of M150–M175. Studies of the phase composition of ceramic bricks have shown that at a temperature of 1100 °C, mullite is formed in the samples. Ill. 3. Ref. 13. Tab. 4. Key words: earthquake-resistant brick, waste production, intershale clay, the aluminum-containing slag, mullite, anortite.

UDC 691.421:628.4.038]:699.841

Changing the profile of the working surface of a diamond wheel when grinding high-density Al₂O₃-TiC-ceramics

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 58–63.

As a result of studying the nature of changes in the profile of diamond wheel working surface during grinding of high-density Al_2O_3 -TiC ceramics, the main mechanisms of destruction of diamond grains and formation of layer of sludge on the grains and the bond are established. The influence of factors of changing the profile of the diamond wheel working surface on contact interaction conditions during grinding and reducing its cutting ability is estimated. Ill. 5. Ref. 15.

Key words: high-density ceramics, diamond wheel, fracture, micro and macro chipping, contact interaction, lubricating-cooling fluid, suspension, sludge layer, cutting ability, manufacturing quality.

UDC 666.3:662.8.055.3

Reduced dust generation when loading hoppers with powdered material. Part 2. Results of numerical-experimental studies

Seminenko A. S., Logachev K. I., Goltsov A. B., Averkova O. A. // New Refractories. — 2021. — No 4. — P. 64–71.

On the basis of the obtained analytical dependencies, the expediency of fan loading of bunkers with powdery bulk material has been proved. The design of an annular charging device, which reduces dust formation, using the Coanda effect is proposed. The rational design and technological parameters of the developed device are numerically and experimentally determined. Ill. 9. Ref. 13. Tab. 4.

Key words: dedusting, bulk materials, Coanda effect, loading device.