



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

Огнеупоры в тепловых агрегатах ▲

Сырьевые материалы ▲

Производство и оборудование ▲

Теплотехника ▲

Научные исследования и разработки ▲

Экология ▲

Экономика и рынок ▲

2

ФЕВРАЛЬ 2021

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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

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

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

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



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

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

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

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

Подписано в печать 28.02.21. Формат 60x84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Барский Е. М. Режимы движения среды и универсальные кривые для процессов гравитационной сепарации.....3

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Худяков А. Ю., Ващенко С. В., Баюл К. В., Семенов Ю. С. Опытная верификация новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горно-металлургического комплекса. Часть 2. Стадийное уравнение.....7

Хмельёв А. В. Стимулирование плазменно-искрового спекания смесей оксидно-безоксидных компонентов добавкой твердого раствора TaB_2-NbC и через расплав никеля в смесях порошков металлов...14

Быкова А. Д., Семенова В. В., Перевислов С. Н., Марков М. А. Влияние параметров синтеза на плотность и фазовый состав материалов на основе Ti_3SiC_230

Чижигов А. П., Константинов А. С. Получение керамических пластин на основе $Al_2O_3-TiB_2$ методом свободного СВС-сжатия.....35

Игнатова А. М., Юдин М. В. Выбор и разработка кладочного состава для монтажа и ремонта футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита.....40

Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Лысов Д. В., Лучникова Г. Г., Дружинина М. Э., Кузнецов Д. В., Бычков А. В., Бурмистров И. Н., Мамулат С. Л. Исследование минеральных гидравлических вяжущих на основе системы шлак-цемент, полученных с применением вихревой электромагнитной гомогенизации...45

Иванова Т. И., Маслов В. Н., Гершкович С. И., Иксанов Ф. Р., Коваленко А. А., Цунаева А. В., Маркелов С. А. Применение методов рентгеновской дифракции для контроля качества огнеупорных материалов и сырья...51

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Волосова М. А. Комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si_3N_4-TiC -керамики...60

ЭКОЛОГИЯ

Семенов А. С., Логачёв К. И., Гольцов А. Б., Аверкова О. А. Снижение пылеобразования при загрузке бункеров порошкообразным материалом. Часть 1. Методы исследования....67

Abstracts.....73

MANUFACTURING AND EQUIPMENT

Barskiy E. M. Modes of motion of the medium and universal curves for gravity separation processes.....3

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Khudyakov A. Yu., Vaschenko S. V., Bayul K. V., Semenov Yu. S. Experimental verification of new compaction equations for fine materials of the mining & metallurgical complex. Part 2. Stage compaction equatin.....7

Hmelov A. V. Stimulation of plasma-spark sintering of mixtures of oxide-non-oxide components by adding a solid solution TaB_2-NbC and through a nickel melt in mixtures of metal powders.....14

Bykova A. D., Semenova V. V., Perevislov S. N., Markov M. A. Influence of synthesis parameters on density and phase composition of materials based on Ti_3SiC_230

Chizhikov A. P., Konstantinov A. S. Production of ceramic plates based on $Al_2O_3-TiB_2$ by free SHS compression.....35

Ignatova A. M., Yudin M. V. Selection and development of a masonry composition for the installation and repair of the lining of a magnesium diaphragm electrolyzer made of potassium fluoroflogopite.....40

Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Luchnikova G. G., Druzhinina M. E., Kuznetsov D. V., Bychkov A. V., Burmistrov I. N., Mamulat S. L. Investigation of mineral hydraulic binders based on the slag-cement system obtained with the use of vortex electromagnetic homogenization...45

Ivanova T. I., Maslov V. N., Gershkovich S. I., Iksanov F. R., Kovalenko A. A., Tsunaeva A. V., Markelov S. A. Application of X-ray diffraction techniques to quality control of refractories and raw materials...51

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. Combined analysis of stress-strain state of surface layer of ground Si_3N_4-TiC ceramics.....60

ECOLOGY

Semenenko A. S., Logachev K. I., Goltsov A. B., Averkova O. A. Reduced dust generation when loading hoppers with powdered material. Part 1. Research methods.....67

Abstracts.....73

УДК 621.928.6:519.28

РЕЖИМЫ ДВИЖЕНИЯ СРЕДЫ И УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГРАВИТАЦИОННОЙ СЕПАРАЦИИ

Кривые разделения для процессов гравитационной сепарации обладают свойством аффинности. Это значит, что при определенном преобразовании осей координат все экспериментальные значения фракционного извлечения образуют единую кривую в этих координатах. Значения ординат при получении таких универсальных кривых получили названия критериев подобия для сепарационных процессов. Определены критерии подобия для получения универсальных кривых разделения при сепарации для частиц различной крупности в потоках подвижной среды для разных режимов: ламинарного, переходного и турбулентного. Однако осталось неясным, в каких границах следует применять тот или иной критерий в конкретных условиях разделения. В статье приведен анализ физических основ взаимодействия твердой фазы и подвижного потока в разных режимах его движения. Доказано, что весь диапазон от ламинарного до развитого турбулентного перекрывается двумя критериями подобия.

Ключевые слова: сепарация, аффинность, кривые разделения, режим движения среды, крупность частиц, область действия критерия.

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие твердой частицы и подвижной среды при простом осаждении происходит вблизи поверхности частицы [1]. Если установившаяся скорость осаждения частицы принимает значение, равное v , то относительная скорость обтекания ее средой равна абсолютной скорости движения частицы $w = -v$.

Непосредственно на поверхности частицы благодаря силам сцепления образуется элементарный слой, который движется вместе с частицей. Скорость от этого слоя передается силами вязкости к близко расположенным элементарным массам среды. Это приводит к монотонному убыванию скорости в пограничном слое по нормали к поверхности от v до 0. Причем этот переход происходит плавно. Такая картина складывается в передней части твердого тела или на всей поверхности при безотрывном обтекании при небольших скоростях осаждения.

Иначе складывается обстановка при движении с отрывом пограничного слоя. При высоких скоростях осаждения среда затормаживается возникающим противодавлением вдоль поверхности частицы, которая вызывает движение среды против направления обтекания.

При этом в некоторой точке происходит отрыв пограничного слоя от поверхности частицы. Обратное течение полностью дезорганизует движение. Если до отрыва от поверхности пограничный слой был ламинарным, то после отрыва он ведет себя как свободная струя в затопленном пространстве и становится турбулентным. В точке отрыва поверхностный слой становится неустойчивым и свертывается в один или несколько вихрей.

Установлено [2], что все количественные особенности процесса осаждения — толщина пограничного слоя, место положения точки отрыва, профиль скорости в пограничном слое и характер его изменения, общая величина сопротивления — зависят от критерия Рейнольдса, рассчитанного для частицы:

$$Re_p = \frac{vd\rho_0}{\mu},$$

где v — скорость частицы, м/с; d — диаметр частицы, м; ρ_0 — плотность среды, кг/м³; μ — динамический коэффициент вязкости среды, кг/(м·с).

С помощью этого критерия различаются ламинарный, турбулентный и промежуточный режимы обтекания.

Протекающий поток усложняет все явления, происходящие на поверхности частиц. Например, в ламинарном потоке обтекание частицы может быть ламинарным, а может быть и турбулентным в зависимости от размера частиц. Внешняя турбулентность может влиять на характер обтекания даже мелких частиц. Режим движения потока, как известно, также определяется числом Рейнольдса, рассчитанным для потока [3]:



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

$$Re_D = \frac{wD\rho_0}{\mu},$$

где w — средняя по сечению канала скорость потока, м/с; D — диаметр канала, м.

Здесь возникает проблема с использованием критериев подобия для процессов сепарации: какой из критериев, определенных ранее, необходимо использовать в конкретных условиях разделения [4]. Попробуем разобраться в этом.

ТУРБУЛЕНТНЫЕ РЕЖИМЫ ОБТЕКАНИЯ

Известно, что динамическое воздействие потока на твердую единичную частицу в этих условиях составит

$$F = \lambda \frac{\pi d^2}{4} \rho_0 \frac{(u_r - v_r)^2}{2},$$

где F — сила воздействия; λ — коэффициент сопротивления частицы; r — характерная координата произвольной точки поперечного сечения аппарата, м; u_r — локальная скорость движения среды в точке с координатой r , м/с; v_r — локальная скорость движения частицы в той же точке, м/с.

За положительное направление скорости v_r и u_r принимается вертикальное направление движения потока.

Условие равновесия в установившемся режиме для частицы составляет

$$\frac{\pi d^3}{6} q(\rho - \rho_0) = \lambda \frac{\pi d^2}{4} \rho_0 \frac{(u_r - v_r)^2}{2},$$

или

$$u_r - v_r = w \sqrt{\frac{4}{3\lambda} B}, \quad (1)$$

где q — плотность твердого материала; B — обобщенный параметр классификации для турбулентных режимов, $B = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \cdot \frac{qd}{w^2}$.

Турбулентный режим обтекания частицы характеризуется постоянством коэффициента сопротивления ($\lambda = 0,5$).

Для этого случая критерий Рейнольдса для частицы на основании опытных данных $Re_p \geq 500$, т. е.

$$\frac{(u_r - v_r)}{\mu} \geq 500.$$

Отсюда с учетом зависимости (1) будем иметь

$$w \sqrt{\frac{4}{3\lambda} B d \rho_0} \geq 500. \quad (2)$$

Условие (2) с учетом $\lambda = 0,5$ соответствует выражению

$$\sqrt{\frac{8}{3}} Ar \geq 500,$$

где Ar — критерий Архимеда, $Ar = \frac{qd^3(\rho - \rho_0)\rho_0}{\mu^2}$; из этого выражения следует $Ar \geq 93750$.

Применительно к воздушной среде в обычных температурных условиях ($\mu = 1,75 \cdot 10^{-5}$ кг/(м·с), $\rho_0 = 12$ кг/м³) размер частиц, характеризующийся турбулентным обтеканием, при осаждении в неподвижной среде составит

$$d \geq 10^{-3} \sqrt[3]{\frac{2550}{\rho}}.$$

Отсюда следует, что для кварцита ($\rho = 2600$ кг/м³) в режиме турбулентного обтекания находятся частицы размерами $d \geq 1$ мм.

Из условия (2) имеем

$$\frac{\rho_0}{\mu} \geq \frac{500}{w \sqrt{\frac{4}{3\lambda} B d}}. \quad (3)$$

Подставим это выражение в формулу Рейнольдса для потока:

$$Re_D = \frac{D}{d} \cdot \frac{500}{\sqrt{\frac{4}{3\lambda} B}}. \quad (4)$$

Условие (4) позволяет оценить режим движения среды в сепараторе при турбулентном обтекании частиц.

Очевидно, что оценку $(Re_D)_{\min}$ нужно проводить по d_{\max} , при котором $B = B_{\max}$. Экспериментально установлено, что при классификации материалов до крупности порядка $d \sim 60$ мкм для всех монофракций $B_{\max} = 2,7 \div 3,0$ и мало зависит от конструкции аппарата. Отношение D/d имеет порядок 10^2 для экспериментальных аппаратов и на порядок больший для промышленных.

С учетом $\lambda = 0,5$ из условия (4) можно получить $(Re_D)_{\min} \geq 1,75 \cdot 10^4$. Для аппарата с $D = 100$ мм при $w = 1,0$ м/с для частиц с $d \sim 100$ мкм $Re \geq 10^4$.

Таким образом, в условиях турбулентного обтекания частиц весь процесс (от выхода мелочи $\gamma_f = 0$) практически идет при турбулентном режиме движения среды в сепараторе. Это подтверждается надежным обобщением кривых разделения при помощи критерия B .

ЛАМИНАРНЫЕ РЕЖИМЫ ОБТЕКАНИЯ ЧАСТИЦ

Такие режимы могут иметь место при воздушной классификации мелких порошков или при мокрых режимах разделения.

Для частицы при ламинарном обтекании можно записать

$$Re_p = \frac{(u_r - v_r)d\rho_0}{\mu} \leq 1. \quad (5)$$

Условия равновесия при обтекании для частицы составят

$$\frac{\pi d^3}{6} q(\rho - \rho_0) = 3\pi\mu(u_r - v_r)d.$$

С учетом равенства (5) это выражение можно преобразовать к виду $Ar = 18Re$ или $Ar \leq 18$. В условиях воздушной среды это справедливо для частиц размерами

$$d \leq 10^{-3} \sqrt[3]{\frac{0,4954}{\rho}}$$

Так, для кварцита это будут частицы $d \leq 57$ мкм. Из равенства (5) следует

$$\frac{\rho_0}{\mu} \leq \frac{1}{(u_r - v_r)d}$$

Подставим это выражение в формулу Re_D для потока (4):

$$Re_D \leq \frac{D}{d} \cdot \frac{w}{(u_r - v_r)} \quad (6)$$

Известно, что коэффициент сопротивления частицы при ее ламинарном обтекании составляет

$$\lambda = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu}{(u_r - v_r)d\rho_0}$$

С учетом этого из зависимости (1) следует

$$\frac{u_r - v_r}{w} = \sqrt{\frac{4}{3} \frac{B(u_r - v_r)d\rho_0}{24\mu}}$$

отсюда

$$\frac{u_r - v_r}{w} = \frac{1}{18} Re_p \cdot B$$

Учитывая, что $Re_p^2 B = Ar$, получим

$$\frac{u_r - v_r}{w} = \frac{\sqrt{Ar \cdot B}}{18}$$

Подставим полученное выражение в формулу (6):

$$Re_D \leq \frac{D}{d} \frac{18}{\sqrt{Ar \cdot B}}$$

Поскольку для ламинарного режима $Ar \leq 18$, окончательно получим

$$Re_D \leq 10^3 \div 10^4$$

Таким образом, области ламинарного и турбулентного обтекания частиц перекрываются режимами движения потока. Очевидно, что протекающий поток несколько изменяет картину обтекания частиц, наблюдающуюся при их осаждении в неподвижной среде.

УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КРИВЫЕ

Это приводит к тому, что весь диапазон разделения порошков можно описать двумя критериями подобия:

- для крупнозернистых материалов (турбулентное обтекание)

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

- для мелкодисперсных порошков

$$Ba = \frac{qd^2(\rho - \rho_0)}{\mu w}$$

Наиболее наглядно это можно проиллюстрировать конкретными примерами. Возьмем два различных по гранулометрии и плотности материала, состав которых приведен в табл. 1 и 2.

Фракционирование алюминиевого порошка проводили на каскадном полочном классификаторе (рис. 1), состоящем из десяти ступеней, с подачей исходного материала в середину, т. е. на 5-ю ступень. Было выполнено шесть опытов, в которых скорость восходящего потока воздуха принимала следующие значения: 0,27, 0,36, 0,51, 0,9, 1,32 и 17 м/с.

По результатам этих опытов построена зависимость (рис. 2)

$$F_f(x) = \varphi(Ba),$$

где $F_f(x)$ — фракционное разделение каждого узкого класса крупности, %; Ba — критерий подобия для ламинарного обтекания частиц.

Как следует из рис. 2, все опытные точки для всех узких классов крупности ложатся на одну кривую, что обеспечивает получение универсальной характеристики процесса.

Фракционирование оксида хрома также проводили на каскадном классификаторе, состоящем из пяти ступеней, с подачей исходного материала на 3-ю ступень. Было выполнено пять опытов, в которых скорость восходящего потока принимала следующие значения: 2,7, 3,0, 3,25, 4,15 и 4,75 м/с.

По результатам этой группы опытов построена зависимость (рис. 3)

$$F_f(x) = \varphi(B),$$

где B — критерий подобия для турбулентного обтекания частиц.

Таблица 1. Гранулометрический состав алюминиевого порошка ($\rho = 2700$ кг/м³)

Средний размер частиц d , мкм	10	25	40	56,5	71,5	90	112,5	142,5	180	215
Содержание класса крупности r , %	3,6	72	17,0	8,2	7,8	6,7	6,5	7,5	7,8	27,7

Таблица 2. Гранулометрический состав оксида хрома ($\rho = 3600$ кг/м³)

Средний размер частиц d , мкм	25	56,5	81,5	130	180	258	358	515	815	1300	2050	3750
Содержание узкого класса r , %	10,7	4,3	5,9	6,9	4,1	9,7	7,1	11,4	11,2	11,1	14,3	3,2

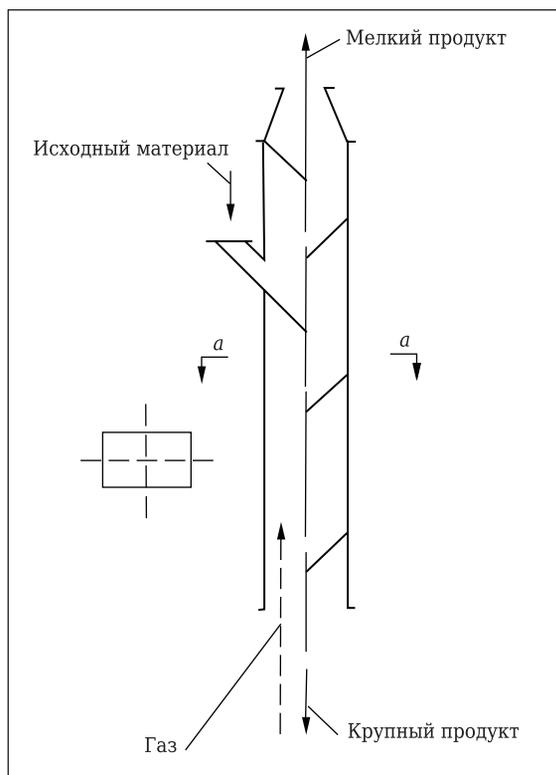


Рис. 1. Принципиальная схема полочного каскадного классификатора

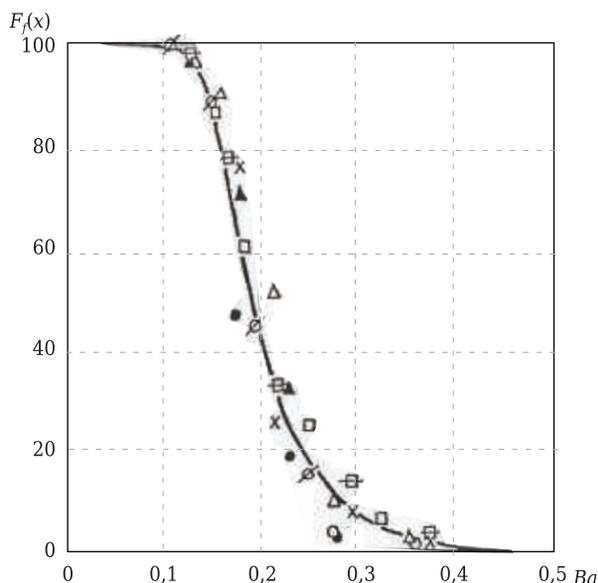


Рис. 2. Зависимость фракционного разделения разных узких классов крупности для алюминиевой пыли от параметра Va

И в этом случае, как следует из рис. 3, все опытные значения обеспечивают получение универсальной кривой разделения для всех узких классов крупности. По этим универсальным кривым можно получить любую информацию о параметрах процесса и конструкции аппарата: оптимальные режимы, выход продук-

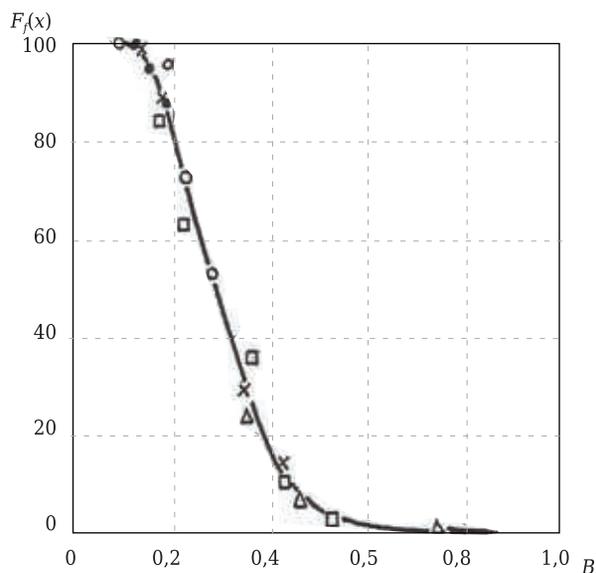


Рис. 3. Зависимость фракционного разделения разных узких классов крупности для оксида хрома от параметра B

тов, их составы, разделительную способность конструкции и т. д.

Самое интересное заключается в том, что каждую из этих универсальных кривых в принципе можно получить из одного опыта, т. е. в каждом опыте заключена вся информация как о процессе сепарации, так и о конструкции сепаратора [5]. Однако для надежности необходимо провести несколько экспериментов. Эти универсальные кривые являются основой для расчета результатов процесса, его оптимизации и прогнозирования гранулометрического состава продуктов разделения. Они являются также характеристикой разделительной способности конструкции классификатора, что позволяет объективно сравнивать между собой как аналогичные по принципу действия аппараты, так и работающие на базе разных физических процессов.

Библиографический список

1. **Barsky, E.** Cascade separation of powders / E. Barsky, M. Barsky. — Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2006.
2. **Barsky, E.** Critical regimes of two-phase flows with a polydisperse solid phase / E. Barsky. — Berlin : Springer, 2010.
3. **Barsky, E.** Conditions of optimality for process of separation of pourable materials : proceeding of the XXII International Mineral Processing Congress, Cape Town, 2003.
4. **Айнштейн, В. Г.** Общий курс процессов и аппаратов химической технологии / В. Г. Айнштейн. — М. : Логос, Высшая школа, 2002.
5. **Barsky, E.** Entropy of complex processes and systems / E. Barsky. — London : Elsevier, 2020. ■

Получено 04.11.20
© Е. М. Барский, 2021 г.

К. т. н. А. Ю. Худяков¹ (✉), к. т. н. С. В. Ващенко¹, к. т. н. К. В. Баюл¹,
к. т. н. Ю. С. Семенов²

¹ Институт черной металлургии имени З. И. Некрасова НАНУ,
г. Днепр, Украина

² ООО «Научно-техническое предприятие ДЧМ», г. Днепр, Украина

УДК 621.762.4:669-492].004.052.42

ОПЫТНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ НОВЫХ УРАВНЕНИЙ ПРЕССОВАНИЯ МЕЛКОФРАКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГОРНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА. Часть 2. Стадийное уравнение*

Оценена эффективность нового стадийного уравнения при идентификации и анализе отдельных этапов прессования. Установлено, что разработанное уравнение корректно и с высокой точностью описывает экспериментальные кривые прессования, учитывая периодическую природу процесса и позволяя выделить характерные точки перехода между стадиями; при этом коэффициент детерминации близок к единице. На основе использования основного и стадийного уравнений прессования разработаны способы определения стабилизирующего давления, брикетированности и жесткости шихты. Предложен новый признак для энергетической классификации брикетируемых материалов.

Ключевые слова: материалы, моделирование, стадии процесса прессования, стадийное уравнение прессования, стабилизирующее давление, брикетированность, жесткость шихты, энергетическая классификация.

ВЕРИФИКАЦИЯ СТАДИЙНОГО УРАВНЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДАВЛЕНИЯ

Стадийное уравнение прессования является обобщенной формой зависимости между давлением и степенью уплотнения прессовки, к частным случаям которой относятся степенные уравнения типа Джонса, Бальшина и других [1]:

$$P = P_{bc} \left(\frac{\rho}{\rho_{bc}} \right)^{a_2}, \quad (1)$$

где P — давление прессования, МПа; ρ — текущая плотность прессовки, г/см³; P_{bc} и ρ_{bc} — давление и плотность, определяющие граничное условие (bc — boundary condition) для отдельной стадии прессования; a_2 — показатель отдельной стадии прессования, отражающий темп прироста

давления по мере уплотнения шихты, $a_2 = d \ln P / d \ln \rho$.

После приведения к линейному виду и конкретизации граничных условий (см. координаты точек 1–2 и 2–3 на рис. 1) данное уравнение может быть использовано для раздельного модели-

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



А. Ю. Худяков

E-mail: khudyakovsachko@gmail.com

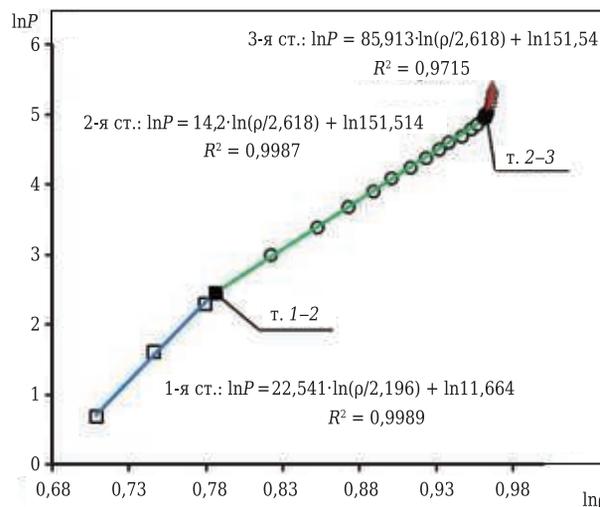


Рис. 1. Идентификация стадий процесса прессования на логарифмической кривой прессования марганцевого концентрата МК29

рования стадий прессования материалов ГМК. Следует отметить, что обоснованность локализации на кривой прессования (в полулогарифмических или логарифмических координатах) нескольких линейных участков, соответствующих разным стадиям прессования, подтверждается положительными результатами применения такого подхода для анализа процесса уплотнения фармацевтических порошков с помощью уравнения Хеккеля [2, 3] и металлических порошков с помощью степенного уравнения Бальшина [4, 5].

Для идентификации стадий прессования использовали следующую процедуру. Откладывали экспериментальные точки в координатах $\ln P - \ln p$, выделяли пару точек, находящихся в центральной зоне (т. е. примерно в середине участка, отождествляемого со стадией упруго-пластических деформаций частиц), и строили по ним уравнение линейной регрессии; очевидно, что при этом $R^2 = 1$. Далее распространяли график полученного уравнения на соседние экспериментальные точки (с шагом 10 МПа) в обе стороны по оси $\ln p$ до тех пор, пока не обнаруживалось явное увеличение относительного отклонения расчетных данных от опытных по сравнению с их средним значением, которое, как правило, составляет 3–5 %. Построенная таким образом зависимость соответствовала уравнению линейной регрессии 2-й стадии прессования (стадии упруго-пластических деформаций частиц) со среднеарифметическим коэффициентом детерминации $R_{cp}^2 = 99,67\%$ и диапазоном его вариации 1,77 %. Оставшиеся слева и справа (по оси $\ln p$) экспериментальные точки аппроксимировали отдельными линейными функциями по такому же алгоритму, что позволило получить регрессионные уравнения 1-й и 3-й стадий прессования со следующими характеристиками: уравнение 1-й стадии $R_{cp}^2 = 99,43\%$, диапазон 2,9 %; уравнение 3-й стадии $R_{cp}^2 = 99,17\%$, диапазон 6,13 %. Точки перегиба кривой прессо-

вания определяли аналитическим способом как точки пересечения на плоскости линейных зависимостей, соответствующих отдельным стадиям прессования. На рис. 1 показан пример идентификации трех стадий уплотнения при помощи уравнения (1) на кривой прессования концентрата марганцевой руды Темиртауского ЭМК.

В таблице приведены координаты точек перегиба кривых прессования исследуемых материалов, преобразованные к следующему виду: пористость брикета ϵ , % — давление прессования P , МПа; в скобках указана пористость прессовок из материалов, для которых при достижении верхней границы технологического диапазона давлений ($P = 220$ МПа) не был обнаружен переход к 3-й стадии прессования (т. е. вторая точка перегиба отсутствует).

Первая точка перегиба 1–2 (см. рис. 1) соответствует окончанию стадии с преимущественным развитием структурных деформаций сыпучего тела (разрушением арок и мостиков из зерен, взаимным перемещением частиц с первичной хрупкой деформацией, т. е. истиранием, сколом выступающих участков) и началу стадии упруго-пластических деформаций частиц с доминирующими механизмами фрагментации (хрупкие материалы), пластического течения (пластичные материалы) и вторичного перераспределения частиц. Среднеарифметическое давление прессования в данной точке для исследуемых материалов, за исключением топливно-восстановительных: $P_{1-2\text{ ср}} = 28,3$ МПа, медианное $P_{1-2\text{ мед}} = 20$ МПа. Для группы топливно-восстановительных материалов эти показатели имели более низкие значения ($P_{1-2\text{ ср}} = 12,2$ МПа, $P_{1-2\text{ мед}} = 10,9$ МПа), что можно объяснить свойствами поверхности частиц углеродсодержащих материалов: меньшими шероховатостью и твердостью выступов, неровностей и, следовательно, меньшим трением на контактах при перемещении частиц.

Координаты точек перегиба логарифмических кривых прессования

У. о. м.*	ϵ_{1-2} , %	ϵ_{2-3} , %	P_{1-2} , МПа	P_{2-3} , МПа	У. о. м.*	ϵ_{1-2} , %	ϵ_{2-3} , %	P_{1-2} , МПа	P_{2-3} , МПа
СС	58,6	(33,7)	29,7	–	А	27,9	5,9	10,9	164,7
ЧС	45,4	(22,7)	29,1	–	УД	53,5	(8,5)	9,3	–
ПОВ	43,8	(17,6)	8,2	–	КМ	48,3	(16,2)	15,4	–
ЖРК	38,2	(32,3)	52,9	–	УК	36,1	(10,7)	10,4	–
ООП	49,1	28,1	14,9	207,5	УБ	22,8	3,2	10,1	167,2
ПОП	26,8	(8,6)	12,4	–	Т	48,3	(14,2)	17,8	–
МР	31,6	25,4	39,3	155	ТГЛ	49,5	(15,5)	11,8	–
ГР	31,9	25,2	55,1	191,4	ИГ	31,6	(18,2)	68,2	–
ОА	47,2	28,5	13,3	185,8	ПЦ	48,1	(38,4)	22,8	–
АДШ	40,4	21,6	10,6	204,6	И	31,6	13,3	13,9	182,7
КП	41,6	(31,6)	53	–	М	35,8	(26,7)	54,4	–
МК44	46,9	32,5	17,9	176,8	ПГО	56,6	(38,2)	9,3	–
МК32	39,4	(24,4)	20,0	–	ФК	17,5	8,8	40,0	200
МК29	40,6	29,2	11,6	151,5	БГ	35,9	12	12,6	193,4
ИК	46,1	(39,8)	52,4	–	КГ	29,3	23	8,6	200,1
					ПЛГ	38,0	17,9	17,1	191,1

* У. о. м. (условное обозначение материала) приведено в части 1 настоящей статьи [6].

Среднее и медианное значения пористости прессовок к моменту окончания 1-й стадии прессования: $\varepsilon_{1-2 \text{ ср}} = 39,9 \%$ и $\varepsilon_{1-2 \text{ мед}} = 40,4 \%$ соответственно. Приняв в первом приближении, что зерна исследуемых материалов имеют сферическую форму и примерно одинаковый размер, можно сделать вывод, что в результате структурных деформаций сыпучего материала достигается состояние так называемой «случайной свободной упаковки» (random loose packing — RLP) шаров, пористость которой $\varepsilon_{\text{RLP}} \sim 40 \%$ [7]. Известно, что близкие значения пористости ε достигаются при утряске шаров под воздействием вертикальных вибраций или встряхивания: 37–41 % [8] или 38–42 % [9]. Следовательно, между структурными деформациями сыпучего тела при прессовании под невысоким давлением (в среднем до 10–30 МПа) и утряске при встряхивании или вибрации можно провести аналогию, основанную на двух соображениях: 1) доминирующим механизмом в обоих процессах является взаимное перемещение частиц; 2) результат обоих процессов (степень уплотнения) практически одинаков. Следует отметить, что минимальная возможная пористость укладки при встряхивании контейнера с одинаковыми шарами соответствует случайной плотной упаковке (random close packing — RCP) $\varepsilon_{\text{RCP}} \sim 36,4 \%$ [10], а предельная пористость ε , достигнутая при вертикальных вибрациях, еще меньше: 33–36 % [11] или 33,7–36,4 % [8]. В целом пористость слоя из одинаковых сфер менее 36 % свидетельствует о формировании регулярной упаковки, для чего, как правило, необходимо создание специальных условий, например ручной укладки или приложения 3D-вибраций [12].

Очевидно, что в реальных условиях формирование случайных упаковок наиболее вероятно. Следовательно, с использованием проведенной аналогии можно предположить, что при прессовании монофракционного порошка с зернами изометрической формы к концу стадии структурных деформаций должна достигаться пористость $\varepsilon_{1-2} = 36 \div 40 \%$, соответствующая диапазону от случайной свободной упаковки до случайной плотной упаковки шаров. Увеличение пористости ($\varepsilon_{1-2} > 40 \%$) можно объяснить шероховатостью поверхности и в большей степени отклонением формы частиц от сферической. Так, частицы стальной стружки (СС: $\varepsilon_{1-2} = 58,6 \%$) имеют форму тонких лент, свернутых в продольном направлении, а частицы древесного угля (УД: $\varepsilon_{1-2} = 53,5 \%$) — форму неправильных продолговатых многогранников со слоистой поверхностью (рис. 2). Уменьшение пористости ($\varepsilon_{1-2} < 36 \%$) дает основание предположить полифракционность исходного сыпучего материала.

Как показано авторами статьи [13], теоретически уже при прессовании двухфракционной смеси при отношении содержания в ней мел-



Рис. 2. Образцы частиц неизометрической формы: а — стальная стружка; б — древесный уголь

кой и крупной фракций, равном 0,36, и среднем диаметре крупной фракции больше, чем у мелкой, более чем в 10,2 раза можно достичь пористости около 13 %. Действительно, в первой точке перегиба кривой прессования флюоритового концентрата (ФК) пористость ε_{1-2} достигает 17,5 %. Можно показать, что ФК удовлетворяет условию полифракционности. Фракционный состав ФК, %: 0,67–0,208 мм 10,8, 0,208–0,147 мм 9,4, 0,147–0,104 мм 16, 0,104–0,074 мм 8,9, 0,074–0,044 мм 25,4, 0,044–0,024 мм 29,5. Средний диаметр частиц самой мелкой фракции (0,024–0,044 мм) $d_{\text{ср.мелк}} = 0,034$ мм, а оставшихся более крупных фракций (0,074–0,67 мм) $d_{\text{ср.крупн}} = 0,357$ мм, т. е. в 10,5 раза больше. При этом отношение содержания указанных фракций составляет 0,42 (29,5 % против 70,5 %).

Вторая точка перегиба 2–3 (см. рис. 1) соответствует окончанию стадии упругоэластических деформаций частиц и началу стадии упругой деформации компактного тела, характерной особенностью которой является резкий рост давления при незначительном сокращении объема прессовки. Пористость брикетов во второй точке перегиба: $\varepsilon_{2-3 \text{ ср}} = 19,6 \%$, $\varepsilon_{2-3 \text{ мед}} = 22,3 \%$. Вместе с тем минимальное значение пористости, наблюдаемое при прессовании бурого угля, отличается от средних значений в 7 раз (УБ: $\varepsilon_{2-3} = 3,2 \%$).

Полученные результаты указывают на необходимость уточнения обобщенной схемы прессования материалов ГМК [1], поскольку обнаруживают возможность двойственной трактовки 3-й стадии прессования. При $\varepsilon_{2-3} \sim 20\%$ 3-я стадия прессования должна быть отождествлена с упругой деформацией уплотненного пористого тела. При приближении относительной плотности к единице ($\varepsilon_{2-3} = 1 \div 3\%$) эта стадия соответствует упругой деформации практически беспористого твердого тела, причем в обеих вариациях началу упругих деформаций сыпучего тела не предшествует пластическое течение частиц.

Вероятная причина фактического прекращения уплотнения прессовки и начала ее упругой деформации при сохранении достаточно высокой пористости заключается в следующем. Как упоминалось выше, при прессовании материалов ГМК, как правило, отсутствует пластическое течение твердой фазы, т. е. доминирующим механизмом 2-й стадии прессования является хрупкое разрушение частиц, приводящее к уменьшению их крупности. Последнее сопровождается повышением относительной плотности упаковки порошковой системы и увеличением контактной поверхности единичного слоя частиц, а также ростом прочности измельчаемых частиц. Эти процессы становятся особенно характерными при достижении частицами крупности менее 0,5 мм [14], а как свидетельствует обзор литературных данных публикации [9], прессование минеральных порошков при давлении 50–180 МПа как раз и увеличивает содержание фракций преимущественно мельче 0,5 мм. Суммарное действие этих факторов приводит к тому, что при определенной дисперсности материала энергии, передаваемой порошковой системе при прессовании, становится недостаточно для продолжения ее уплотнения, так как напряжения, возникающие в зонах контакта частиц, уже не вызывают их разрушения. Следует отметить, что похожие сведения сообщаются авторами статьи [15], наблюдавшими сохранение пористости в пределах 20–30 % при прессовании SiO_2 , MgO и Al_2O_3 под давлением 600 МПа.

Давление во второй точке перегиба: $P_{2-3 \text{ ср}} = 183,7$ МПа, $P_{2-3 \text{ мед}} = 188,4$ МПа. Очевидно существование определенной аналогии между давлением во второй точке перегиба 2–3 и предложенным С. С. Казакевичем [16] понятием стабилизирующего давления, при котором уплотнение прессовки по мере увеличения давления замедляется настолько, что выполняется условие: $d\varepsilon/dP = \zeta$, где ζ — фиксированное малое число. Автор [16] рекомендует задавать наперед значение $\zeta = 0,01$, что соответствует снижению пористости на 1 % при росте давления на 100 кг/см² (~10 МПа). Достоинством такого подхода является технологическая обоснованность общего требования: считать особенным давление, при достижении

которого дальнейшее уплотнение прессовки становится несущественным в сравнении с ростом давления. Недостатками этого подхода являются субъективность выбора величины ζ (которая не может быть произвольной и одинаковой для разных материалов и технологических условий) и методика определения стабилизирующего давления, предусматривающая использование степенного уравнения Казакевича [16] (так как оно непригодно для моделирования процесса прессования в области критической плотности [9]).

Давление в точке перегиба 2–3 соответствует верхней границе технологического диапазона давлений прессования материалов, для которых наблюдается стабилизация плотности, и, следовательно, является стабилизирующим давлением. В рамках настоящей работы стабилизирующее давление P_{2-3} имеет следующую технологическую интерпретацию: это давление, при достижении которого дальнейший ход процесса уплотнения сопровождается резким ростом давления прессования без существенного сокращения объема материала, что приводит к неоправданному увеличению энергозатрат и высокому риску повреждения прессовочного оборудования. Физический смысл стабилизирующего давления — это давление, при котором происходит смена доминирующих механизмов уплотнения (переход от хрупкого разрушения частиц на 2-й стадии процесса к упругой деформации компактного тела на 3-й стадии). Методика определения стабилизирующего давления P_{2-3} , рассмотренная выше, имеет графоаналитический характер и предусматривает использование только экспериментальных данных.

Интенсивность дальнейшего роста давления после достижения его стабилизирующего значения в точке 2–3 характеризуется первой производной давления по пористости $dP/d\varepsilon$, определяемой как тангенс угла наклона линейной функции, аппроксимирующей в координатах P – D экспериментальные точки участка кривой прессования, соответствующего $P \geq P_{2-3}$ ($R_{\text{ср}}^2 = 0,98\%$, диапазон вариации 7,8 %). Величина $dP/d\varepsilon$ составила: для ООП 187,1, МР 73,2, ГР 287,7, ОА 65,9, АДШ 58,4, МК44 153,5, МК29 243,7, А 36,44, УБ 448,1, И 69,6, ФК 48,1, БГ 42,9, КГ 260,2 и ПГЛ 38,3. Минимальное значение, наблюдавшееся для антрацита, соответствовало росту давления на 36,44 МПа при снижении пористости на 1 %, максимальное значение наблюдалось для бурого угля при увеличении давления на 448,1 МПа на 1 % пористости; среднее значение $dP/d\varepsilon_{\text{ср}}$ составило 143,8 МПа/% ε . Как и следовало ожидать, значения $dP/d\varepsilon$ существенно различаются в зависимости от достигнутой пористости брикета, а также от физических свойств, характеризующих частицы прессуемых материалов (в частности, от энергии сцепления между атомами и молекулами вещества).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА С ПОМОЩЬЮ НОВЫХ УРАВНЕНИЙ ПРЕССОВАНИЯ

Разработанные авторами основное и стадийное уравнения могут быть использованы для уточненного определения таких технологических показателей, как брикетируемость и жесткость шихты.

В публикации [17] приводится определение брикетируемости как способности материала под воздействием сжатия образовывать брикет заданного качества и рекомендуется для количественной оценки брикетируемости использовать такие показатели, как плотность, пористость и прочность брикета. Сравнение этих показателей с требованиями конкретного технологического передела позволяет оценить возможность получения брикета необходимого качества. Не менее важным является определение затрат энергии на получение качественного брикета, поскольку такая оценка брикетируемости материала может быть непосредственно использована при разработке технологических режимов, при расчетах прессового оборудования и проектировании линии брикетирования. Как правило, качество брикетов растет с повышением степени их уплотнения, поэтому целесообразно оценивать энергоёмкость по удельной работе прессования в технологическом диапазоне давлений, рассчитывая ее как отношение интеграла от давления по плотности к объему прессовки при достижении верхней границы диапазона. В качестве интегрируемой функции используется правая часть основного уравнения прессования [6], пределами интегрирования являются границы технологического диапазона давлений:

$$W_{sp.tech} = \rho_{2-3} b_1 \int_{\rho_0}^{\rho_{2-3}} \frac{(\rho - \rho_0)^{a_1}}{\rho^2} d\rho, \tag{2}$$

где $W_{sp.tech}$ — удельная работа в технологическом диапазоне давлений прессования, Дж/м³; ρ_0 — насыпная плотность шихты, г/см³; ρ_{2-3} — плотность прессовки в момент достижения стабилизирующего давления P_{2-3} , г/см³.

Для вычисления интеграла в выражении (2) удобно использовать методы численного интегри-

рования, например формулу Симпсона. Следует отметить, что поскольку верхний предел интегрирования ρ_{2-3} соответствует плотности прессовки при давлении, достигающем верхней границы диапазона давлений прессования, то для шихт, при брикетировании которых наблюдается стабилизация плотности, таким пределом является плотность в точке перегиба 2–3 (т. е. при достижении стабилизирующего давления), а для остальных шихт — плотность прессовки при давлении 220 МПа.

Показатель $W_{sp.tech}$ также может быть использован для энергетической классификации брикетируемых материалов. Как указывает акад. А. Е. Ферсман, выдающийся отечественный ученый, заложивший основы энергетического фундамента геохимии, наиболее удобным универсальным признаком в вопросах классификации и оценки минерального сырья является показатель энергоёмкости, т. е. «то количество энергии, которое необходимо затратить на ископаемое, чтобы сделать его готовым для промышленного использования» [18]. Несмотря на бесспорную классификационную ценность этого показателя, подобная формулировка является слишком общей, поскольку требует учета затрат энергии на каждую отдельную операцию для отдельного ископаемого, которые в зависимости от комплекса исходных свойств и особенностей функционального назначения подвергаются ряду индивидуальных воздействий на этапах добычи, обогащения и окускования. Целесообразно конкретизировать область применения показателя энергоёмкости. В частности, для процесса брикетирования имеет смысл говорить о затратах энергии на получение качественного брикета из предварительно подготовленной шихты. Таким образом, показатель энергоёмкости $W_{sp.tech}$ материала ГМК является важным дополнением к классическому определению брикетируемости как способности материала под воздействием сжатия образовывать брикет с заданными характеристиками. Значения $W_{sp.tech}$ исследуемых материалов показаны на рис. 3.

Для оценки способности брикетируемых шихт сопротивляться сжатию может быть использован параметр $a_{2(2-я ст.)}$ стадийного уравнения (2), сформулированного в линейном виде для 2-й стадии прессования:

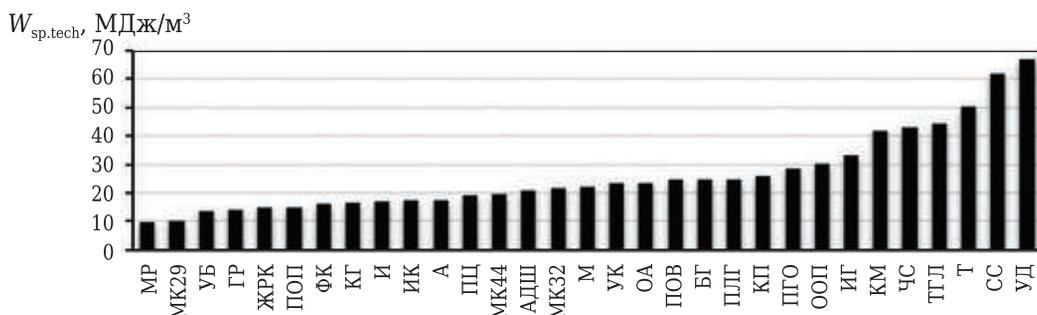


Рис. 3. Энергоёмкость материалов ГМК в технологическом диапазоне давлений

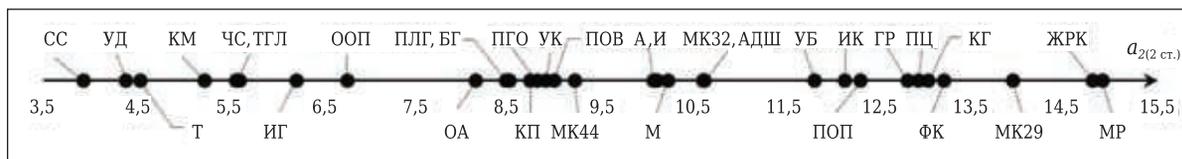


Рис. 4. Ряд ранжирования исследуемых материалов в направлении возрастания их жесткости на основании анализа параметра $a_{2(2-я ст.)}$ стадийного уравнения

$$\ln P = a_2 \ln \frac{\rho}{\rho_{2-3}} + \ln P_{2-3}. \quad (3)$$

Выбор параметра $a_{2(2-я ст.)}$ обусловлен тем, что около 85 % технологического диапазона давлений, включая его верхнюю границу (стабилизирующее давление P_{2-3}), а также наибольшая доля общих затрат энергии на получение брикетов относятся ко 2-й стадии прессования. Следовательно, жесткость шихты на 2-й стадии во многом определяет характеристики технологических режимов брикетирования, энергосиловые параметры прессового оборудования и может быть использована для оценки сопротивляемости шихты сжатию в процессе прессования.

Предпочтительность применения параметра $a_{2(2-я ст.)}$ (рис. 4) для оценки жесткости материала

взамен рассмотренных в части 1 статьи [6] параметров a_3 логарифмического и a_4 степенного уравнений Бальшина (см. рис. 5 [6]) подтверждается наиболее тесной статистической взаимосвязью (отрицательная нелинейная корреляция) этого параметра с расходом энергии на получение брикета (рис. 5, 6). Анализ данных, показанных на рис. 6 предыдущих [6] и на рис. 3, 5 и 6 настоящих исследований, указывает на тенденцию к росту удельной работы прессования $W_{sp, tech}$ по мере повышения уплотняемости K_{y100} материалов и снижения их жесткости. Последнее объясняется сокращением технологического диапазона давлений для материалов, при прессовании которых наблюдается стабилизация плотности в точке P_{2-3} .

Перспективное направление дальнейших исследований — установление зависимостей, связывающих постоянные коэффициенты разработанных авторами основного и стадийного уравнений прессования со свойствами мелкодисперсных материалов. В этой связи следует отметить наличие положительной корреляции (рис. 7) между параметром $a_{2(2-я ст.)}$ и твердостью по минералогической шкале Мооса [17, 19] основного компонента материала ГМК. Несмотря на условность данной шкалы [17] твердость по Моосу является механическим свойством, отражающим природу и строение материала, поскольку она определяется сопротивлением элементарных частиц отрыву. Следовательно, установленная корреляционная связь может служить указанием на существование зависимости

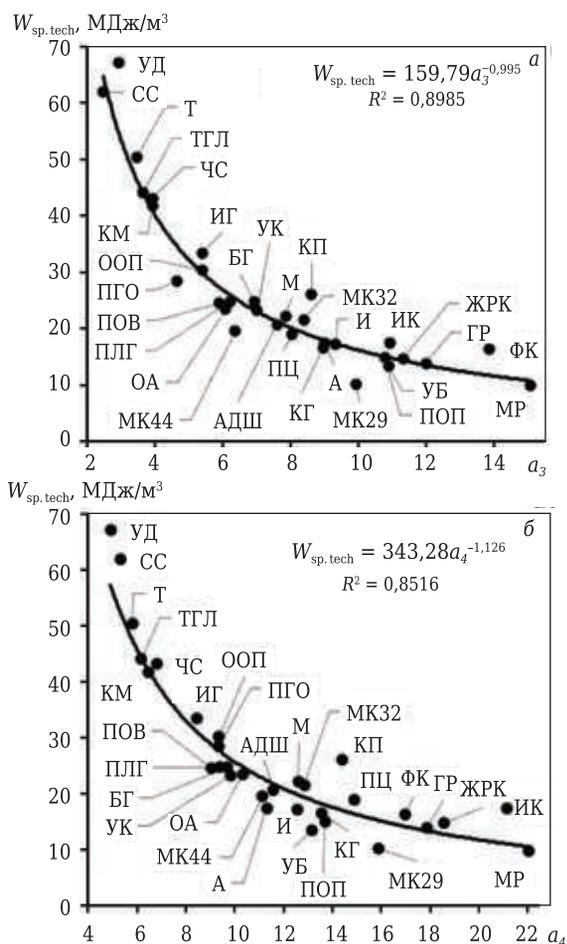


Рис. 5. Корреляционная связь удельной работы прессования $W_{sp, tech}$ с параметром a_3 логарифмического уравнения Бальшина (а) и параметром a_4 степенного уравнения Бальшина (б)

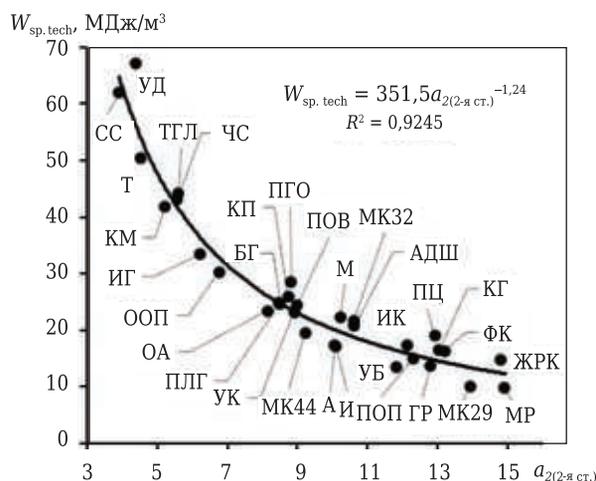


Рис. 6. Корреляционная связь $W_{sp, tech}$ с параметром $a_{2(2-я ст.)}$ стадийного уравнения

жесткости материала от фундаментальных свойств его компонентов: вида химической связи, энергии взаимодействия между атомами вещества и др.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены идентификация и анализ этапов процесса прессования на основе разработанного авторами стадийного уравнения. Высокая достоверность аппроксимации экспериментальных данных и соответствие интерпретации обнаруженных при анализе характерных точек кривой прессования имеющимся в настоящее время представлениям об особенностях механизмов уплотнения порошковых систем позволяют считать стадийное уравнение пригодным для моделирования и изучения отдельных стадий прессования мелкофракционных материалов ГМК.

Разработаны новые способы определения технологических показателей: стабилизирующего давления, брикетированности шихты по затратам энергии на получение качественного брикета, жесткости шихты.

Библиографический список

1. **Khudyakov, A. Yu.** Analysis of known dependences and the construction of new compaction equations for the fine-fraction materials of the mining and metallurgical complex / A. Yu. Khudyakov, S. V. Vashchenko // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 6. — P. 618–626.
2. **Худяков, А. Ю.** Анализ известных зависимостей и разработка новых уравнений прессования мелкофракционных материалов горно-металлургического комплекса / А. Ю. Худяков, С. В. Ващенко // *Новые огнеупоры.* — 2019. — № 12. — С. 37–46
3. **Klevan, I.** Compression analysis of pharmaceutical powders: assessment of mechanical properties and tablet manufacturability prediction : Ph. D. thesis / I. Klevan. — Tromso, Norway: University of Tromso, 2011. — 71 p.
4. **Mallick, S.** Rearrangement of particle and compactibility, tabletability and compressibility of pharmaceutical powder: a rational approach / S. Mallick // *J. Sci. Ind. Res.* — 2014. — Vol. 73. — P. 51–56.
5. **Бальшин, М. Ю.** Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна / М. Ю. Бальшин. — М. : Металлургия, 1972. — 336 с.
6. **Бальшин, М. Ю.** Порошковое металловедение / М. Ю. Бальшин. — М. : Metallurgizdat, 1948. — 332 с.
7. **Худяков, А. Ю.** Опытная верификация новых уравнений прессования материалов горно-металлургического комплекса. Часть 1. Основное уравнение / А. Ю. Худяков, С. В. Ващенко, К. В. Баюл [и др.] // *Новые огнеупоры.* — 2021. — № 1. — С. 20–29.
8. **Burtseva, L.** Packing of monosized spheres in a cylindrical container: models and approaches / L. Burtseva, B. V. Salas, F. Werner [et al.] // *Revista Mexicana de Fisica.* — 2015. — № 61. — P. 20–27.
9. **Ан, Х. З.** Experimental study of the packing of monosized spheres subjected to one-dimensional vibration / X. Z. An, C. X. Li, R. Y. Yang [et al.] // *Powder Technology.* — 2009. — № 196. — P. 50–55.
10. **Попильский, Р. Я.** Прессование порошковых керамических масс / Р. Я. Попильский, Ю. Е. Пивинский. — М. : Металлургия, 1983. — 176 с.

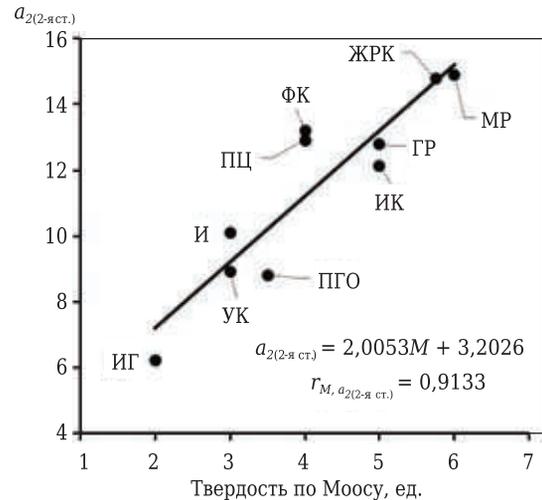


Рис. 7. Корреляционная связь между параметром $a_{2(2-я ст.)}$ и твердостью по Моосу

10. **Scott, G. D.** The density of random close packing of spheres / G. D. Scott, D. M. Kilgour // *British Journal of Applied Physics (Journal of Physics D).* — 1969. — Vol. 2. — P. 863–866.
11. **Аэров, М. Е.** Аппараты со стационарным зернистым слоем. Гидравлические и тепловые основы работы / М. Е. Аэров, О. М. Тодес, Д. А. Наринский. — Л. : Химия, 1979. — 176 с.
12. **Li, C. X.** Experimental study of the packing of uniform spheres under three-dimensional vibration / C. X. Li, X. Z. An, R. Y. Yang [et al.] // *Powder Technology.* — 2011. — № 208. — P. 617–622.
13. **Худяков, А. Ю.** Теоретические основы методики расчета и составления шихт с минимальной порозностью / А. Ю. Худяков, С. В. Ващенко, М. Н. Бойко [и др.] // *Черная металлургия. Бюл. научно-технической и экономической информации.* — 2018. — № 7. — С. 23–32.
14. **Серго, Е. Е.** Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / Е. Е. Серго. — М. : Недра, 1985. — 285 с.
15. **Cooper, A. R.** Compaction behavior of several ceramic powders / A. R. Cooper, I. E. Eaton // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1962. — Vol. 45, № 3. — P. 97–101.
16. **Казакевич, С. С.** О зависимости уплотнения шмотных масс от давления при полусухом прессовании / С. С. Казакевич // *Огнеупоры.* — 1957. — № 7. — С. 312–318.
17. **Ожогин, В. В.** Основы теории и технологии брикетирования измельченного металлургического сырья / В. В. Ожогин. — Мариуполь : ПГТУ, 2010. — 442 с.
18. **Ферсман, А. Е.** Избранные труды. Т. III / А. Е. Ферсман. — М. : Изд-во АН СССР, 1955. — 798 с.
19. **Klein, C.** Manual of mineral science. — 22nd ed. / C. Klein. — New York : John Wiley and Sons, 2002. — 642 p. ■

Получено 20.03.20

© А. Ю. Худяков, С. В. Ващенко, К. В. Баюл, Ю. С. Семенов, 2021 г.

УДК 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

СТИМУЛИРОВАНИЕ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ СМЕСЕЙ ОКСИДНО-БЕЗОКСИДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДОБАВКОЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА TaV_2-NbC И ЧЕРЕЗ РАСПЛАВ НИКЕЛЯ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

Показано влияние смесей порошков Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором TaV_2-NbC в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, процентное содержание Ti, Ta, Zr в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства, линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости муллит- β -SiAlON-TiC, муллит- β -SiAlON- c -ZrO₂ образцов. Синтезированные порошки β -SiAlON и TiC характеризуются интенсивной кристаллизацией β -SiAlON и TiC. Спеченные плазменно-искровым способом c -ZrO₂ при 1400 °С и твердый раствор TaV_2-NbC при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз c -ZrO₂ и (Nb,Ta)C, В. Микроструктура твердого раствора TaV_2-NbC кристаллическая, частично неоднородная и практически полностью спекшаяся. Спеченные образцы с добавкой Ta и Zr показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β -SiAlON, (Nb,Ta)C, В, Ni(Nb,Ta), разную кристаллизацию фаз NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Микроструктура керамических фаз образцов с добавкой Ta более равномерно и плотно спекшаяся. Частицы NiTi и NiTa образцов с добавкой Ta однородно и плотно уплотненные, в отличие от частиц NiTi и NiZr, NiZr и NiZr₂ образцов с добавкой Zr. Спекание составов с добавкой Ta развивается равномерно и интенсивно с образованием полидисперсных составов зерен кристаллических фаз. Образцы с добавкой Ta показывают активный прирост и большие значения физико-механических свойств, трещиностойкости и линейной корреляции модуля упругости и ударной вязкости в интервале 1200–1600 °С.

Ключевые слова: муллит- β -SiAlON-TiC, муллит- β -SiAlON- c -ZrO₂, твердый раствор TaV_2-NbC , смеси порошков Ni и Ta, Ni и Zr, плазменно-искровое спекание.

ВВЕДЕНИЕ

Основной способ получения твердых и ударо-стойких керамических и керамометаллических материалов связан с плазменно-искровым твердофазным спеканием керамических и керамометаллических составов с добавкой порошка металла или их смесей [1–5]. Данное спекание развивается неравномерно, что влияет на фазовый состав и микроструктуру пограничных слоев оксидно-безоксидных, оксидно-безоксидно-металлических кристаллических фаз и, как следствие, по-разному сказывается на значениях модуля упругости, ударной вязкости и твердости данных материалов [2–5]. Взаимосвязь между фазовым составом, микроструктурой и свойствами пограничных слоев

областей кристаллических фаз обусловлена степенью кристалличности, хрупкостью или плотностью кристаллической фазы, однородностью микроструктуры, шириной, соотношением хрупких и упругих свойств пограничных слоев [2–5]. Менее плотные кристаллические фазы, в частности h -BN, β -WC, β -WB, β -Zr,Ta, формируют неоднородные, широкие и хрупкие промежуточные слои, а образующийся аморфный углерод интенсивно встраивается и накапливается между зернами. В результате этого снижаются пластические свойства данных пограничных слоев, инициируются области дислокаций, микротрещины в пограничных слоях, развивается хрупкость пограничной структуры зерен материалов [2, 3, 5]. Образующиеся плотные кристаллические фазы, например c -BN, β -MoC, β -MoB, β -Ta,Zr, формируют равномерные, узкие и прочные пограничные слои, способствующие однородному и полному распределению пластических свойств, распространению микротрещин по извилистой траектории с малой скоростью



А. В. Хмелёв
E-mail: aleksejs.hmelov44@gmail.com

или замедляющие продвижение микротрещин в пограничных слоях, в результате чего уплотняется и укрепляется пограничная структура зерен материалов [2–5]. Указанные свойства пограничных слоев важны, так как от них зависит, насколько интенсивно и равномерно керамические и керамометаллические материалы поглощают, накапливают и рассеивают энергию ударного воздействия, а также соотношение поглощения и рассеивания/накапливания энергии ударного воздействия разной величины [2–5].

Для уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен применяют способ, в ходе которого в спекаемые плазменно-искровым методом керамические и керамометаллические составы добавляют *c*-ZrO₂ или твердый раствор TiC–ZrC [6–8]. Эффективность таких добавок низкая, так как данные компоненты имеют плотные структуры, вызывающие неравномерные и неполные твердофазные диффузионные процессы на границах спекаемых зерен [6–8]. Одновременно уплотнение и укрепление пограничной структуры зерен с добавкой твердого раствора TiC–ZrC существенно зависят от структуры и процентного содержания конкретного компонента в данном твердом растворе [7, 8].

Существует способ уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен через получение твердого раствора ZrB₂–TaSi₂ в ходе плазменно-искрового спекания керамического состава ZrB₂–SiC–TaSi₂ [9]. В результате одновременно развивается спекание и формируется твердый раствор, что способствует более интенсивному и полному встраиванию кристаллической фазы твердого раствора в пограничную структуру зерен с образованием равномерных, узких пограничных слоев между безоксидными кристаллическими фазами и твердыми растворами, а также плотных промежуточных слоев между кристаллическими фазами твердых растворов [9]. Данный механизм уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен реализуется через твердофазное спекание и зависит от структуры и процентного содержания конкретного компонента в твердом растворе [9].

Другой способ уплотнения и укрепления пограничной структуры зерен связан с плазменно-искровым спеканием керамометаллических составов через расплав никеля с добавкой порошка молибдена [10–12]. В результате ускоряются и равномерно развиваются диффузионные процессы через формирующуюся легкоплавкую эвтектику с образованием твердых растворов керамометаллических, металлических фаз разных состава и стехиометрии [10–12]. В спекаемых керамометаллических составах важно процентное соотношение Ni и Mo, которое определяет вид, механизм и скорость спекания, а также интенсивность побочных процессов, в частности рекристаллизации и коалесценции частиц

твердых растворов керамометаллических и металлических фаз [10–12]. В зависимости от особенностей спекания возникает охрупчивание (крошение) с образованием микротрещин или развивается уплотнение и укрепление пограничной структуры зерен материалов [10–12].

Цель работы — изучение влияния смесей порошков Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором TaB₂–NbC в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, процентное содержание Ti, Ta, Zr в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, относительную плотность, линейную усадку, физико-механические свойства и линейную корреляцию модуля упругости и ударной вязкости образцов муллит–β-SiAlON–TiC, муллит–β-SiAlON–*c*-ZrO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления смеси порошков Al₂O₃ и SiO₂ использовали Al₂O₃ (Aldrich, Бельгия, чистота 97,5 %) и SiO₂ (Merck, Германия, чистота 97,5 %). Данные компоненты тщательно взвешивали в весовой пропорции (табл. 1), отвечающей стехиометрии муллита, равной 3:2, перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин.

Синтез порошков β-SiAlON, TiC, TaB₂ и NbC проводили в плазмохимической установке в вакууме при 1600 °С в течение 1 ч по реакциям:



Спеченный *c*-ZrO₂ получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1400 °С под нагрузкой прессования 35 МПа в течение 2 мин с использованием исходных компонентов

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Получаемый порошок	Исходные компоненты	Производитель	Степень чистоты, %
β-SiAlON	Si ₃ N ₄ / AlN / Al ₂ O ₃	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	97,5 / 99,5 / 98,5
TiC	TiO ₂ / C	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 98,0
TaB ₂	Ta / B ₂ O ₃	Aldrich, Бельгия	99,0 / 98,5
NbC	NbO ₂ / C	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 98,0
<i>c</i> -ZrO ₂	ZrO ₂ / Y ₂ O ₃	Merck, Германия / Aldrich, Бельгия	98,5 / 99,5
Ni	Ni	Merck, Германия	99,5
Ta	Ta	Aldrich, Бельгия	99,5
Zr	Zr	Aldrich, Бельгия	99,0

(см. табл. 1) в соотношении, соответствующем диаграмме равновесия двухфазной системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ (по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13]. Масса компонентов (97 мол. % ZrO_2 / 3 мол. % Y_2O_3) 94,62/5,38 г на 100 г смеси, соотношение $ZrO_2/Y_2O_3 = 17,58/1$.

Спеченный твердый раствор TaB_2-NbC получали плазменно-искровым способом в вакууме при 1800 °C под нагрузкой прессования 60 МПа в течение 5 мин с использованием TaB_2 и NbC . Масса компонентов (мол. % TaB_2 / мол. % NbC) 65,64/34,36 г на 100 г смеси, соотношение $TaB_2/NbC = 1,91/1$.

Спеченные $c-ZrO_2$ и твердый раствор TaB_2-NbC измельчали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение 30 мин до получения порошков с размерами частиц от 5 до 10 мкм.

Порошки $\beta-SiAlON$, TiC и спеченные порошки $c-ZrO_2$, и твердого раствора TaB_2-NbC со смесью добавок Ni и Ta , Ni и Zr перемешивали в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин (табл. 2).

Полученную смесь порошков Al_2O_3 и SiO_2 перемешивали с приготовленными группами смесей порошков: $\beta-SiAlON/TiC/Ni/Ta/TaB_2-NbC$, $\beta-SiAlON/TiC/Ni/Zr/TaB_2-NbC$, $\beta-SiAlON/c-ZrO_2/Ni/Ta/TaB_2-NbC$ и $\beta-SiAlON/c-ZrO_2/Ni/Zr/TaB_2-NbC$ в планетарной мельнице (RETSCH PM 400) в течение ~ 10 мин для дальнейшего спекания.

Полученные смеси компонентов насыпали в графитовую пресс-форму диаметром 30 мм и спекали плазменно-искровым методом (SPS, Summimoto, model SPS 825. CE, Dr. Sinter, Япония) в вакууме (6 Па) под нагрузкой прессова-

ния 60 МПа с выдержкой 2 мин в диапазоне 1200–1600 °C со скоростью нагрева 100 °C/мин.

Фазовый состав синтезированных порошков и спеченных образцов, а также микроструктуру, относительную плотность $\rho_{отн}$, линейную усадку Δl , модуль упругости E , твердость по Виккерсу HV , ударную вязкость K_{Ic} определяли по известным методикам [7]. Теоретическая плотность компонентов, г/см³: муллит 3,17, $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ 3,09, TiC 4,93, $c-ZrO_2$ 6,27, TaB_2 11,70, NbC 7,82, Ni_3Ti 7,9, Ni_3Ta 12,0, Ni_3Zr 8,3, $NiTl$ 6,6, $NiTa$ 9,56, $NiZr$ 7,4, $NiZr_2$ 7,2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав синтезированных порошков силона и TiC представлен интенсивными дифракционными максимумами $\beta-SiAlON$ и TiC с незначительным количеством непрореагировавшего AlN и оксикарида титана соответственно (рис. 1). Кристаллическая фаза TiC_xO_y является нестехиометрическим составом TiC , она содержит непрореагировавшее количество TiO_2 и C . Полученные порошки TaB_2 и NbC состоят из развитых кристаллических фаз TaB_2 и NbC .

Спеченный $c-ZrO_2$ характеризуется развитыми дифракционными максимумами данной фазы (рис. 2). Это объясняется встраиванием (интеркаляцией) катионов Y^{3+} в кристаллическую структуру тетрагонального ZrO_2 , стимулирующего перестраивание тетрагональной структуры ZrO_2 в кубическую с образованием твердого раствора (кубического) ZrO_2 при 1400 °C и под нагрузкой прессования 35 МПа, исходя из фазовой диаграм-

Таблица 2. Весовые пропорции и соотношение компонентов в исходных смесях порошков*

Показатели	Состав			
	M20SiAl3TiC25Ni 25Ta27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3TiC25Ni 25Zr27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni 25Ta27(50TaB ₂ - 50NbC)	M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni 25Zr27(50TaB ₂ - 50NbC)
Масса компонентов, г на 100 г смеси:				
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % TiC / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Ta / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	35,21 / 1,12 / 9,01 / 28,15 / 26,51	-	-	-
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % TiC / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Zr / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	-	41,18 / 1,31 / 10,54 / 16,54 / 30,43	-	-
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % $c-ZrO_2$ / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Ta / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	-	-	35,0 / 2,28 / 8,96 / 28,0 / 25,76	-
20 мол. % $\beta-Si_3Al_3O_3N_5$ / 3 мол. % ZrO_2 / 25 мол. % Ni / 25 мол. % Zr / 27 мол. % (50TaB ₂ -50NbC)	-	-	-	40,65 / 2,65 / 10,41 / 16,32 / 29,97
Соотношение $3Al_2O_3:2SiO_2 / \beta-Si_3Al_3O_3N_5 / TiC / Ni / Ta / 50TaB_2-50NbC$, $3Al_2O_3:2SiO_2 / \beta-Si_3Al_3O_3N_5 / TiC / Ni / Zr / 50TaB_2-50NbC$, $3Al_2O_3:2SiO_2 / \beta-Si_3Al_3O_3N_5 / c-ZrO_2 / Ni / Ta / 50TaB_2-50NbC$, $3Al_2O_3:2SiO_2 / \beta-Si_3Al_3O_3N_5 / c-ZrO_2 / Ni / Zr / 50TaB_2-50NbC$	2,84 / 89,28 / 11,1 / 3,55 / 3,77	2,42 / 76,33 / 9,48 / 6,04 / 3,28	2,85 / 43,86 / 11,16 / 3,57 / 3,88	2,46 / 37,73 / 9,60 / 6,12 / 3,34
* Масса компонентов ($3Al_2O_3 / 2SiO_2$) составляет 71,8/28,2 г на 100 г смеси.				

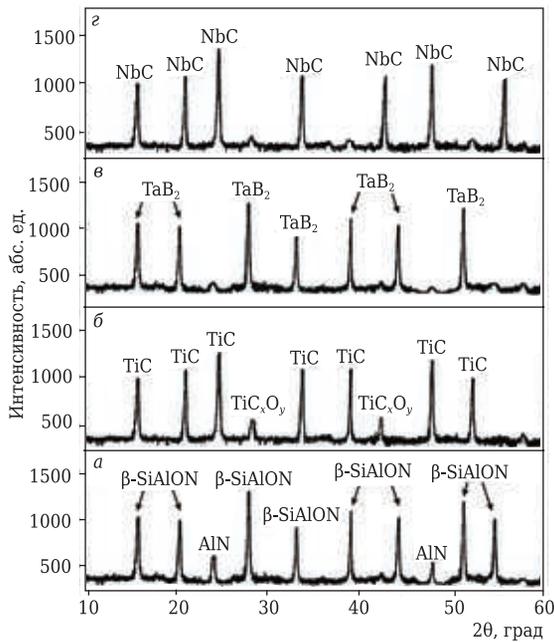


Рис. 1. Фазовый состав порошков β -SiAlON (а), TiC (б), TaB₂ (в), NbC (г), синтезированных плазмохимическим способом при 1600 °С: TiC_xO_y — оксикарбид титана

мы равновесия двухфазной системы ZrO₂-Y₂O₃ по Брауну и Оделлу, Фан Фукану и Келлеру) [13].

Рентгенограмма спеченного твердого раствора TaB₂-NbC представлена более интенсивными дифракционными максимумами (Nb,Ta)C,B и менее развитыми (Ta,Nb)B,C (рис. 3). Это объясняется более активным встраиванием (интеркаляцией) катиона Ta⁴⁺ малого размера в плотную (кубическую) структуру NbC по сравнению с менее интенсивным встраиванием катиона Nb⁴⁺ большего размера в менее плотную (гексагональную) структуру TaB₂. Различие интенсивностей дифракционных максимумов (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C объясняется большей разницей размеров катионов Ta⁴⁺ и Nb⁴⁺ и, как результат, разноразвитыми структурными процессами образования твердых растворов в твердой фазе под нагрузкой прессования 70 МПа. Влияние размеров катионов Ta⁴⁺ и Nb⁴⁺ пропорционально развитию кристаллических фаз (Nb,Ta)C,B, (Ta,Nb)B,C и соответствует соотношению TaB₂ и NbC. Микроструктура спеченного твердого раствора TaB₂-NbC кристаллическая, частично неоднородно спекшаяся и различно агломерированная с небольшим количеством пор разных размеров, в частности в кристаллической (Nb,Ta)C,B области, в которой заметны плотно спекшиеся частицы (Ta,Nb)B,C с кристаллической областью (Nb,Ta)C,B (рис. 4). Такая микроструктура обусловлена активным встраиванием малого катиона Ta⁴⁺ в плотную (кубическую) структуру NbC, в результате чего TaB₂ в меньшей степени стимулирует спекание и в основном расходуется на кристаллизацию фазы (Nb,Ta)C,B (см. рис. 3). Это замедляет твердофаз-

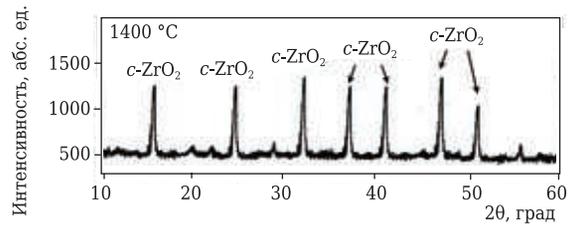


Рис. 2. Фазовый состав c-ZrO₂, спеченного плазменно-искровым способом при 1400 °С

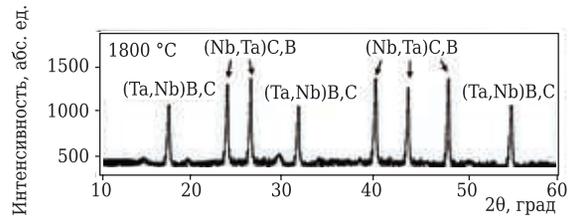


Рис. 3. Фазовый состав двойного твердого раствора TaB₂-NbC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С (соотношение 50TaB₂-50NbC): (Nb,Ta)C,B — твердый раствор борокарбида тантала; (Ta,Nb)B,C — твердый раствор карборида ниобия

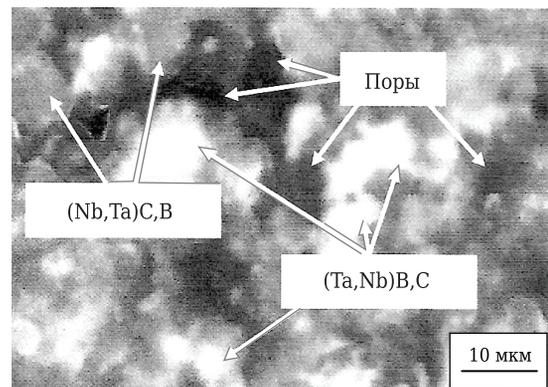


Рис. 4. Микроструктура твердого раствора TaB₂-NbC, спеченного плазменно-искровым способом при 1800 °С (соотношение 50TaB₂-50NbC), с указанием кристаллических областей (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C

ное спекание зерен (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C. Образование плотно спекшихся частиц (Ta,Nb)B,C с кристаллической областью (Nb,Ta)C,B связано с менее развитой кристаллизацией фазы (Ta,Nb)B,C (см. рис. 3), в ходе которой NbC в основном стимулирует спекание в сочетании с плотной компоновкой спекаемых частиц TaB₂ и NbC. В результате равномернее и интенсивнее спекаются частицы TaB₂ и NbC, уплотняются и укрепляются границы зерен данных твердых растворов по сравнению с формированием промежуточного слоя (Nb,Ta)C,B на пограничных участках спекаемых частиц TaB₂ и NbC, значительно снижается хрупкость и интенсивно развиваются упругие свойства на границах частиц (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C (рис. 5).

Фазовый состав образцов, спеченных плазменно-искровым методом в диапазоне 1200–1600 °С, показан на рис. 6.

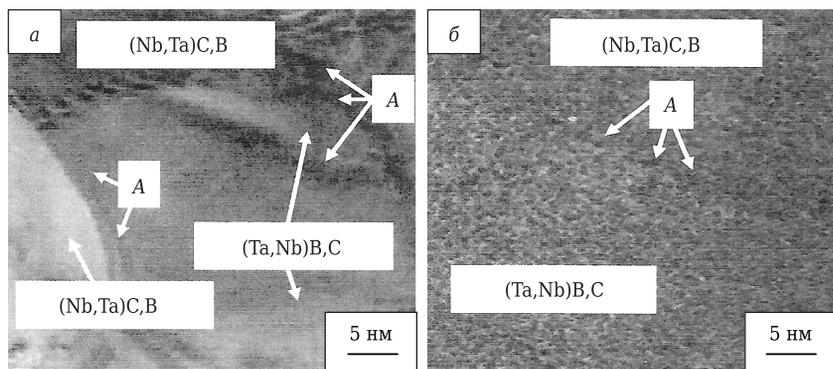


Рис. 5. Микроструктура спеченного при 1800 °С твердого раствора с соотношением 50TaB₂–50NbC с обозначением границ зерен (а), областей (б) (Nb,Ta)C,B и (Ta,Nb)B,C: А — пограничный слой (Nb,Ta)C,B

Образцы со смесью Ni и Ta, Ni и Zr характеризуются интенсивной муллитизацией и большей кристаллизацией фазы (Nb,Ta)C,B по сравнению с менее развитой кристаллической фазой (Ta,Nb)B,C в интервале 1400–1600 °С. Развитие муллита обусловлено активным растворением Al₂O₃ и SiO₂ в расплаве никеля с образованием и структурированием стехиометрического

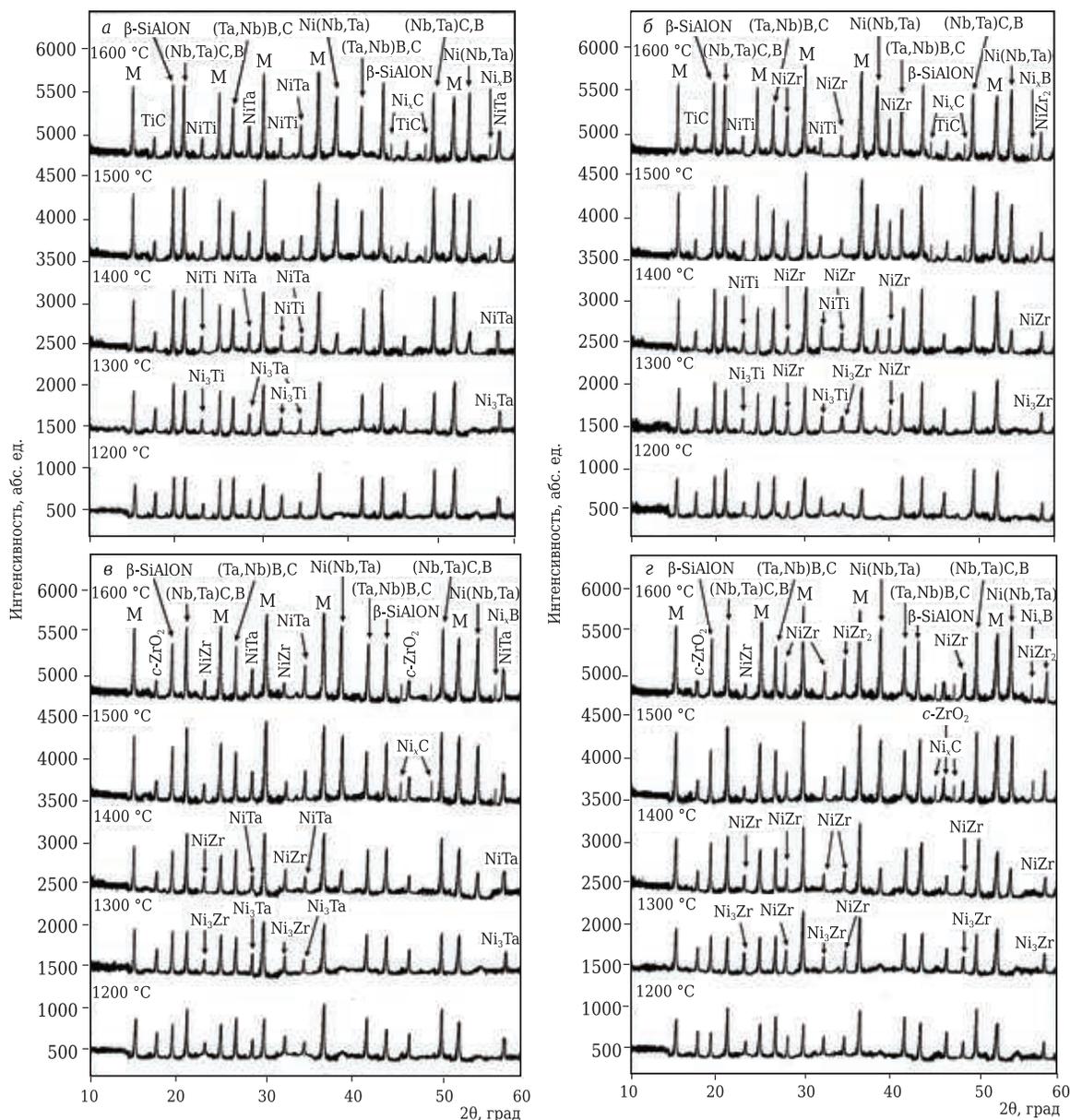
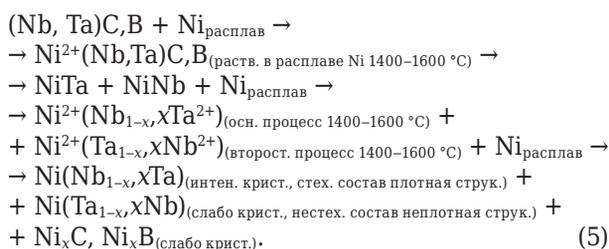


Рис. 6. Фазовый состав образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (а), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (б), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (в) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (з), спеченных в диапазоне 1200–1600 °С: М — муллит (3Al₂O₃·2SiO₂); Ni(Nb,Ta) — твердый раствор никельниобийтантала; Ni₂C, Ni₂B — нестехиометрические составы карбида и бориды никеля; Ni₃Ti — триникельтитан; Ni₃Ta — триникельтантал; Ni₃Zr — триникельцирконий; NiTi — никельтитан; NiTa — никельтантал; NiZr — никельцирконий; NiZr₂ — никельдицирконий

состава муллита через данный расплав. Большая кристаллизация фазы (Nb,Ta)C₂B объясняется более интенсивным растворением менее плотной структуры (Nb,Ta)C₂B в расплаве никеля в интервале 1400–1600 °С. В образцах наблюдается интенсивная кристаллическая фаза Ni(Nb,Ta), развитие которой схоже по интенсивности с кристаллической фазой (Nb,Ta)C₂B, также заметно отсутствие кристаллической фазы Ni(Ta,Nb) в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, а–з). Это связано с низкой растворимостью (Ta,Nb)B₂C в расплаве никеля. Кристаллическая фаза Ni(Nb,Ta) отличается по составу от (Nb,Ta)C₂B в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, а–з) и, в частности, содержит только компоненты металлической фазы. Отсюда, кристаллический Ni(Nb,Ta) — металлическая фаза. Фаза Ni(Nb,Ta) инициируется при 1400 °С в расплаве никеля, развивается через насыщенный (эвтектический) в интервале 1400–1500 °С и перенасыщенный (перизэвтектический) в интервале 1500–1600 °С расплав никеля под нагрузкой прессования 60 МПа по реакциям:



В образцах заметно разное развитие кристаллической фазы β-SiAlON, более интенсивное в образцах со смесью TiC и Ta, TiC и Zr, чем в образцах со смесью c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в интервале 1200–1600 °С (см. рис. 6). Это обусловлено более активным встраиванием катионов Ti⁴⁺, Ta⁴⁺ меньших размеров и катиона Zr⁴⁺ большего размера в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} и частично в тетраэдрическую структуру SiN_xO_{4-x} сиалона при более интенсивном растворении смесей TiC и Ta, TiC и Zr в расплаве никеля в отличие от постепенного растворения смесей c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в расплаве никеля.

В образцах наблюдаются небольшой интенсивности кристаллические фазы Ni₃Ti, Ni₃Ta и Ni₃Zr в интервале 1200–1300 °С (см. рис. 6, а–з). Кристаллическая фаза Ni₃Ti образуется по реакции конгруэнтного плавления Ni₃Ti₃ + NiTi ⇌ Ni₃Ti при 1140 °С, кристаллическая фаза Ni₃Ta — по реакции перизэвтектонидики Ni₈Ta ⇌ Ni_{тв} + Ni₃Ta при 1150 °С и эвтектической реакции Ni₈Ta_{расплав} ⇌ Ni_{тв} + Ni₃Ta при 1230 °С, кристаллическая фаза Ni₃Zr — по реакциям перизэвтектонидики Ni₇Zr₂ + Ni₂₁Zr₈ ⇌ Ni₃Zr, Ni₇Zr₂ + Ni₅Zr₂ ⇌ Ni₃Zr при 1170 °С в диаграммах равновесия двухфазных систем Ni–Ti, Ni–Ta и Ni–Zr [14–16]. В результате в образцах заметно некоторое замедление развития кристалличе-

ских фаз TiC и c-ZrO₂ в интервале 1200–1300 °С (см. рис. 6, а–з).

Небольшой прирост кристаллической фазы NiTi наблюдается в образцах в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, а, б), она формируется по перизэвтектической реакции расплав + Ni₃Ti ⇌ NiTi при 1400 °С. Это соответствует диаграмме равновесия двухфазной системы Ni–Ti [14]. Слабое развитие кристаллической фазы NiTi обусловлено наиболее активным встраиванием катионов Ti⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона (см. рис. 6, а, б).

Интенсивная кристаллическая фаза NiTa наблюдается в образцах в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, а, в), она образуется по эвтектической реакции расплав ⇌ Ni₂Ta + NiTa при 1350 °С с инициацией кристаллизации NiTa при 1400 °С. Развитию данной реакции способствует растворение Ni₃Ta в расплаве с образованием Ni₂Ta по перизэвтектической реакции расплав + Ni₃Ta ⇌ Ni₂Ta при 1400 °С. Данные процессы коррелируют с диаграммой равновесия двухфазной системы Ni–Ta [15, 17].

Однако заметны дифракционные максимумы NiZr меньшей интенсивности в образцах в интервале 1400–1600 °С (см. рис. 6, б–з). Данная фаза инициируется по эвтектоидной реакции Ni₁₁Zr₉ ⇌ Ni₁₀Zr₇ + NiZr в интервале 1200–1300 °С и развивается через эвтектическую реакцию Ni₃Zr + расплав ⇌ NiZr в диапазоне 1300–1400 °С (см. рис. 6). Кристаллизация фазы NiZr по эвтектоидной реакции более интенсивна по сравнению с развитием кристаллической фазы Ni₃Zr до 1300 °С (см. рис. 6, б, з). Это связано с разными реакциями образования кристаллических фаз Ni₃Zr и NiZr в твердой фазе. Выше 1400 °С замедляется кристаллизация фазы NiZr и инициируется кристаллизация фазы NiZr₂ (см. рис. 6, б, з) через эвтектическую реакцию расплав ⇌ NiZr + NiZr₂ при 1400 °С с формированием данного расплава по эвтектическим реакциям Ni₇Zr₂ + Ni₁₁Zr₉ ⇌ расплав и Ni₁₀Zr₇ + Ni₂₁Zr₈ ⇌ расплав. Кристаллическая фаза NiZr₂ более развита по сравнению с кристаллизацией фазы NiZr в интервале 1500–1600 °С (см. рис. 6, б, з). Это связано с растворением NiZr в эвтектических расплавах с образованием расплава состава Ni₁₁Zr₉ по перитектической реакции расплав + NiZr ⇌ Ni₁₁Zr₉ при 1500 °С. Данные реакции соответствуют диаграмме равновесия двухфазной системы Ni–Zr [16, 18].

Не обнаружено взаимодействие муллита, β-SiAlON, c-ZrO₂ с TiC, твердыми растворами и интерметаллическими соединениями разных составов, поскольку отсутствуют продукты распада муллита и сиалона, окисления сиалона, TiC, (Nb,Ta)C₂B, Ni(Nb,Ta), (Ta,Nb)B₂C, NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Также не наблюдается реакций между TiC, c-ZrO₂, (Nb,Ta)C₂B, (Ta,Nb)B₂C и порошками Ta, Zr. Это обусловле-

но более развитым растворением порошков Ta и Zr в расплаве никеля. В результате отсутствуют дополнительные дифракционные максимумы и их смещения в интервале 1200–1600 °С.

Состав, интенсивность пиков элементов кристаллических фаз и влияние катионов Ti⁴⁺, Ta⁴⁺, Zr⁴⁺ на развитие пиков Si и Al в сиалоне спеченных при 1500 °С образцов, исследуемых методом рентгеновской спектроскопии рассеянных энергий, показаны на рис. 7.

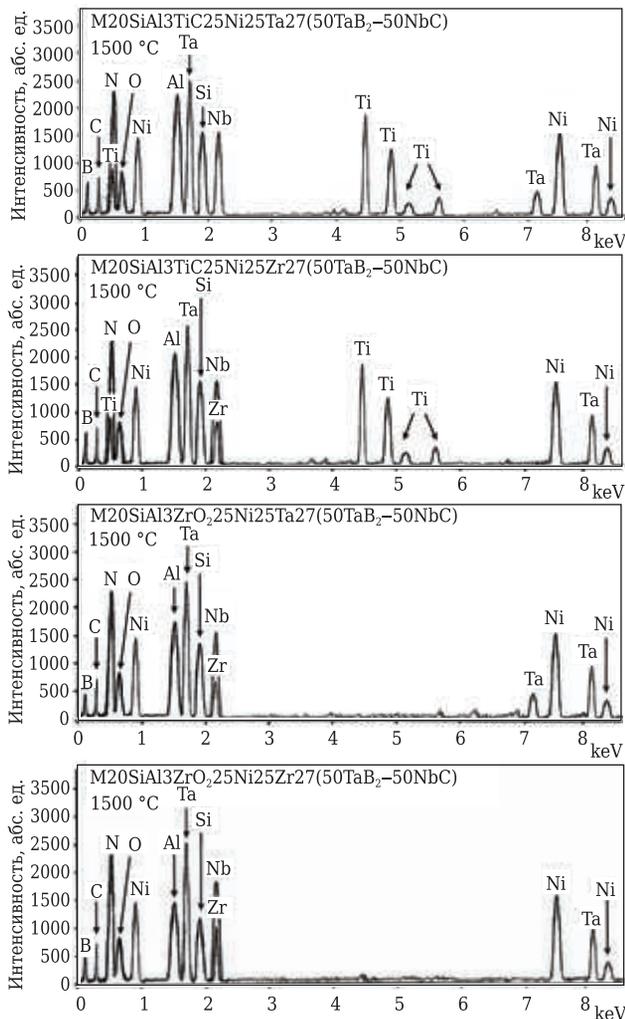


Рис. 7. Состав и интенсивность пиков элементов кристаллических фаз образцов, спеченных при 1500 °С

Интенсивности пиков элементов кристаллических фаз (см. рис. 7) соответствуют развитию кристаллических фаз образцов при 1500 °С (см. рис. 6, а–з). Формирование пиков Si и Al разной интенсивности в спеченных при 1500 °С образцах связано с активным структурированием кристаллических фаз муллита и сиалона через расплав никеля (см. рис. 6, а–з). Расположение пиков Si и Al в составе муллита и сиалона совпадает, поскольку в обоих соединениях катионы Si и Al равнокоординированные и находятся в схожих видоэдрических позициях кристаллических структур данных фаз. С другой стороны, наиболее активное встраивание катионов Ti⁴⁺ и Ta⁴⁺, Ti⁴⁺ и Zr⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона через интенсивное растворение смесей TiC и Ta, TiC и Zr в расплаве никеля способствует формированию интенсивных пиков Si и Al, в отличие от меньшей интенсивности пиков Si и Al при менее активном встраивании катионов Zr⁴⁺ и Ta⁴⁺, Zr⁴⁺ и Zr⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона через постепенное растворение смесей c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr в расплаве никеля. Интенсивный пик титана (4,5 keV) связан с активным встраиванием катиона Ti⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона. В результате в сиалоне образцов со смесью TiC и Ta, TiC и Zr заметно большее процентное содержание Si и Al, Ti/Ta, Ti/Zr в отличие от процентного содержания Si и Al, Zr/Ta, Zr/Zr в сиалоне образцов со смесью c-ZrO₂ и Ta, c-ZrO₂ и Zr (табл. 3). Интенсивный пик Ta (1,70 keV) и менее интенсивный пик Nb (2,2 keV) обусловлены соответственно интенсивной кристаллизацией фаз (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и менее кристаллической фазой (Ta,Nb)B,C при 1500 °С (см. рис. 6, а–з). Большая интенсивность пиков Ni (0,85, 7,5 keV) в сочетании со средней интенсивностью пика Ti (0,5, 4,9 keV), Ta (8,18 keV) и Zr (2,2 keV) обусловлена соответственно образованием кристаллических фаз NiTi, NiTa и NiZr при 1500 °С (см. рис. 6, а–в). В образце со смесью c-ZrO₂ и Zr заметен более узкий пик Zr большей интенсивности (2,2 keV). Это объясняется растворением NiZr в эвтектических расплавах, образованных из Ni₇Zr₂ + Ni₁₁Zr₉ и Ni₁₀Zr₇ + Ni₂₁Zr₈, с формированием перитектического расплава состава Ni₁₁Zr₉, через который кристаллизуется фаза

Таблица 3. Процентное содержание Si и Al, Ti, Ta, Zr в сиалоне*

Состав	Содержание, %							
	Si	Al	O	N	Ti / Ta	Ti / Zr	Zr / Ta	
M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB ₂ -50NbC)	19,35	42,60	12,22	11,70	6,40/7,73	-	-	-
M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB ₂ -50NbC)	18,82	40,68	11,82	11,64	-	10,47/6,57	-	-
M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni25Ta27(50TaB ₂ -50NbC)	17,94	38,97	11,60	11,25	-	-	11,95/8,29	-
M20SiAl3ZrO ₂ 25Ni25Zr27(50TaB ₂ -50NbC)	16,82	36,73	11,46	11,12	-	-	-	11,64/12,23

* Процентное содержание Si, Al, O, N и Ti, Ta, Zr в сиалоне определялось из интенсивностей дифракционных максимумов сиалона и (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), (Ta,Nb)B,C, NiTi, NiTa, NiZr, NiZr₂ при 1500 °С (рис. 6, а–з), погрешность содержания которых составляла соответственно ±0,3; ±0,35; ±0,2; ±0,31 и ±0,31; ±0,35; ±0,38. Общее содержание Si, Al, O, N и Ti, Ta, Zr в сиалоне при 1500 °С образцов равно 100 %.

NiZr₂ при 1500 °С (см. рис. 6, з). Одновременно в образцах интенсивность пика Nb (2,2 keV) выше интенсивности пика Zr (2,2 keV). Это обусловлено большей кристаллизацией (Ta,Nb)B₂C по сравнению с менее развитой кристаллизацией NiZr и NiZr₂ при 1500 °С (см. рис. 6, б–з). В то же время, наблюдаемые пики Ti (5,17, 5,52 keV) и Ta (7,18 keV) малой интенсивности связаны соответственно с малой и неполной кристаллизацией фаз NiTi и NiTa при 1500 °С (см. рис. 6, а–в), вызванной интенсивным встраиванием катионов Ti⁴⁺ и Ta⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона в ходе растворения TiC и Ta в расплаве никеля при 1500 °С (см. рис. 6, а–в).

Разное влияние катионов Ti⁴⁺, Ta⁴⁺ и Zr⁴⁺ на развитие пиков Si и Al в сиалоне по-разному влияет на процентное содержание Si и Al, Ti, Ta, Zr в сиалоне образцов при 1500 °С (см. табл. 3).

Микроструктура керамической фазы образца со смесью TiC и Ta более равномерно и плотно спекшаяся, мелкозернистая, с отсутствием пор (рис. 8, а). Это обусловлено равноинтенсивным и полным встраиванием катионов Ti⁴⁺ и Ta⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона (см. рис. 6, а), что способствует интенсивной диффузии через оксидный компонент сиалона и равномерному спеканию частиц сиалона с частицами (Ta,Nb)B₂C, (Nb,Ta)C₂B и Ni(Nb,Ta). Примерно схожая микроструктура керамической

фазы наблюдается в образце со смесью с-ZrO₂ и Ta (рис. 8, в), содержащая отдельно расположенные агломераты разных размеров и немного большее количество мелких пор. Более мелкие агломераты состоят из слабо спекшихся частиц сиалона и (Ta,Nb)B₂C, а крупные агломераты — из сильно спекшихся частиц сиалона, (Nb,Ta)C₂B и Ni(Nb,Ta). Образование данных агломератов объясняется более неоднородным спеканием указанных частиц, вызванным менее активной диффузией через оксидный компонент сиалона в ходе неравномерного встраивания катионов Zr⁴⁺ и Ta⁴⁺ в тетраэдрическую структуру AlN_xO_{4-x} сиалона (см. рис. 6, в). Такое спекание приводит к неполному заполнению пор.

В образцах со смесью TiC и Zr, с-ZrO₂ и Zr заметна более неоднородно спекшаяся микроструктура керамических фаз со значительным содержанием агломератов разных размеров, состоящих из различно спекшихся частиц (Nb,Ta)C₂B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B₂C и пор больших размеров (рис. 8, б, з). При этом образуются более плотные, монолитные агломераты (Nb,Ta)C₂B и Ni(Nb,Ta) размерами до 5–8 мкм в отличие от менее плотных агломератов (Ta,Nb)B₂C размерами 2,5–5 мкм. Это связано с разной интенсивностью рекристаллизации частиц (Nb,Ta)C₂B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B₂C, растворения порошка Zr с TiC и с-ZrO₂ в расплаве никеля, в ходе которого формируются

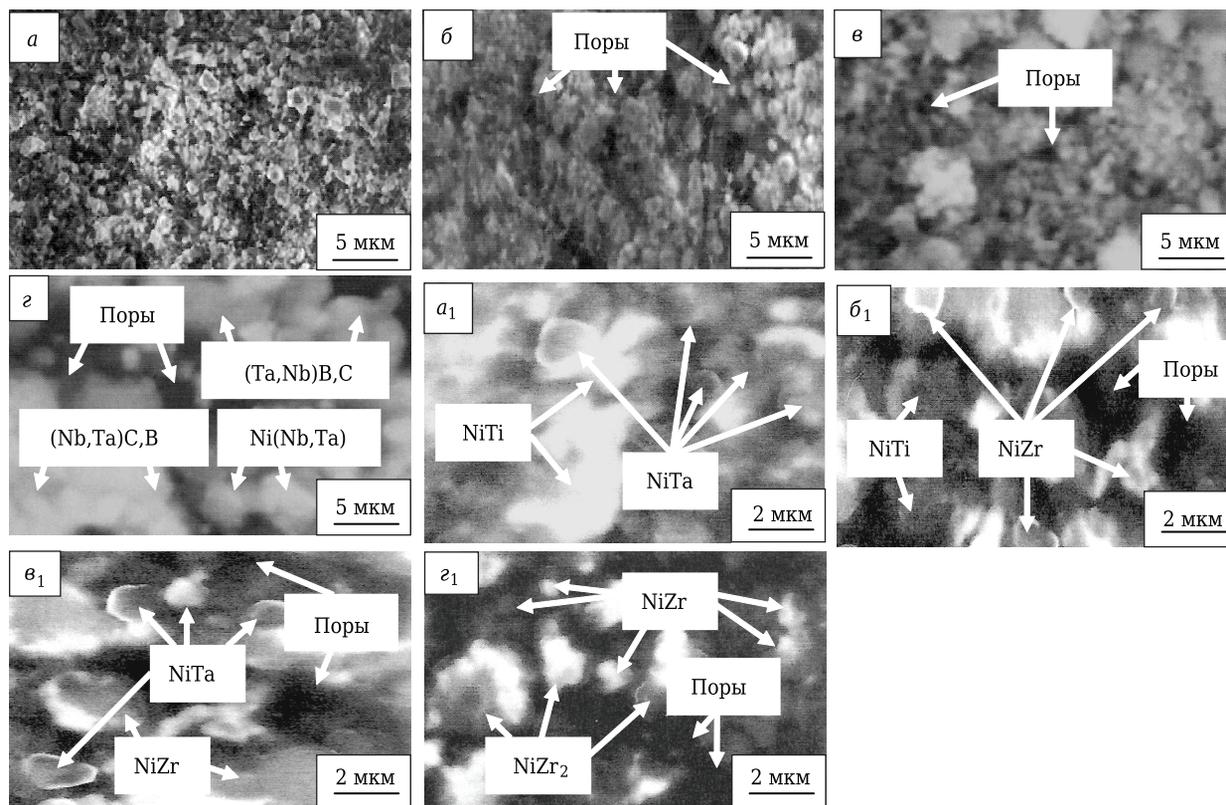


Рис. 8. Микроструктура керамических (а–з) и металлических фаз (а₁–з₁) образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (а, а₁), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (б, б₁), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂–50NbC) (в, в₁) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂–50NbC) (з, з₁), спеченных при 1500 °С

разной вязкости эвтектический расплав NiZr и перитектический расплав NiZr₂ в спекаемых составах со смесью TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr. Это влияет на равномерность и интенсивность диффузионных процессов через расплав никеля, а значит, на активность рекристаллизации частиц и однородность форм, размеров агломератов твердых растворов керамической и металлической фаз. В результате микроструктура керамической фазы образца со смесью c-ZrO₂ и Zr более неравномерная и сильно агломерированная (см. рис. 8, з).

Микроструктура металлических фаз (см. рис. 8, а₁, в₁) соответствует микроструктуре керамических фаз образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta (см. рис. 8, а, в). Однако в микроструктуре металлических фаз заметны некоторые отличия, в частности, при растворении TiC и c-ZrO₂ в расплаве никеля частицы NiTi более плотно спекшиеся в виде мягких агломератов размерами 2–5 мкм (см. рис. 8, а₁), в отличие от отдельно расположенных, крупных частиц NiZr размерами 2–2,5 мкм, между которыми наблюдаются поры (см. рис. 8, в₁).

В ходе растворения порошка Ta в расплаве никеля формируются частично спекшиеся частицы NiTa в виде мягких агломератов, состоящих из более мелких частиц NiTa (см. рис. 8, а₁), по сравнению с отдельно расположенными, мелкими частицами NiTa более округлой формы (см. рис. 8, в₁). Различия структур и форм частиц NiTi, NiZr и NiTa обусловлены разными реакциями образования кристаллических фаз NiTi, NiZr и NiTa в соответствующих перивтектическом расплаве NiTi и эвтектических расплавах NiZr и NiTa при 1500 °С.

В свою очередь, микроструктуры металлических фаз (см. рис. 8, б₁, г₁) более неоднородны и содержат большее количество пор по сравнению с микроструктурами керамических фаз образцов со смесью TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr (см. рис. 8, б, г). При растворении TiC и c-ZrO₂ в расплаве никеля в микроструктуре металлических фаз заметны слабо спекшиеся частицы NiTi в виде мягких агломератов размерами ~ 2,5 мкм (см. рис. 8, б₁) в отличие от частиц NiZr более округлой формы меньших размеров 0,5–1 мкм (см. рис. 8, г₁). Частицы NiTi и NiZr разделены между собой порами. Различия структур и форм частиц NiTi и NiZr связаны с разными реакциями образования кристаллических фаз NiTi и NiZr/NiZr₂ в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом/перитектическом расплавах NiZr/NiZr₂ при 1500 °С. В результате развивается неравномерная диффузия вещества между спекаемыми частицами NiTi и NiZr с неоднородным и неполным заполнением пор (см. рис. 8, б₁, г₁).

В ходе растворения порошка Zr в расплаве никеля формирующиеся в присутствии NiTi частицы NiZr более округлой формы и мелких размеров до 1 мкм (см. рис. 8, б₁) по сравнению

с частицами NiZr более агломерированной формы и больших размеров 1–1,5 мкм при наличии NiZr (см. рис. 8, г₁). Это объясняется отличиями реакций образования кристаллических фаз NiTi и NiZr/NiZr₂ в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом/перитектическом расплавах NiZr/NiZr₂ при 1500 °С. В образце со смесью c-ZrO₂ и Zr наблюдаются отдельно расположенные, плотные агломераты NiZr₂ разных размеров (см. рис. 8, г₁). Это связано с растворением частиц кристаллической фазы NiZr в эвтектических расплавах при 1300 °С с образованием перитектического расплава состава Ni₁₁Zr₉ при 1500 °С, в котором развивается неравномерная рекристаллизация (рост) частиц NiZr₂, наиболее замедляющая спекание частиц NiZr и NiZr₂, а также вызывающая неоднородное и неполное заполнение пор.

Размеры зерен кристаллических фаз, ρ_{отн} и Δl в интервале 1200–1600 °С, микроструктуры границ областей оксидных и безоксидных кристаллических фаз при 1500 °С, физико-механических свойств в диапазоне 1200–1600 °С, фото отпечатков вдавливания при 1500 °С образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta, TiC и Zr, c-ZrO₂ и Zr показаны на рис. 9–13.

Изменение ρ_{отн} и Δl образцов со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta интенсивное и равномерное в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено активной кристаллизацией β-SiAlON, примерно равной кристаллизацией фаз (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta) (см. рис. 6, а, в), однородным спеканием частиц сиалона, TiC, c-ZrO₂ с частицами (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B,C, формированием равномерно, плотно спекшихся микроструктур керамических фаз в расплаве никеля (см. рис. 8, а, в) и развитием полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9). Состав со смесью TiC и Ta спекается немного интенсивнее с большим приростом значений ρ_{отн} и Δl, чем состав со смесью c-ZrO₂ и Ta. Это коррелирует с некоторыми различиями микроструктуры керамических и металлических фаз (см. рис. 8, а, в, а₁, в₁) и распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9). Указанные отличия объясняются более развитыми диффузионными процессами в перитектическом расплаве NiTi и эвтектическом расплаве NiTa, в отличие от менее активных данных процессов в эвтектических расплавах NiZr и NiTa. В результате различно заполняются поры в керамических и металлических фазах спекаемых составов (см. рис. 8, а, в, а₁, в₁). Значения ρ_{отн} и Δl образца со смесью c-ZrO₂ и Ta близки к значениям свойств образца со смесью TiC и Ta в интервале 1500–1600 °С. Этому способствует формирование частиц NiZr и NiTa разной формы (см. рис. 8, в₁), более полидисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) по сравнению с частицами NiTi и NiTa в виде мягких агломератов (см. рис. 8, а₁).

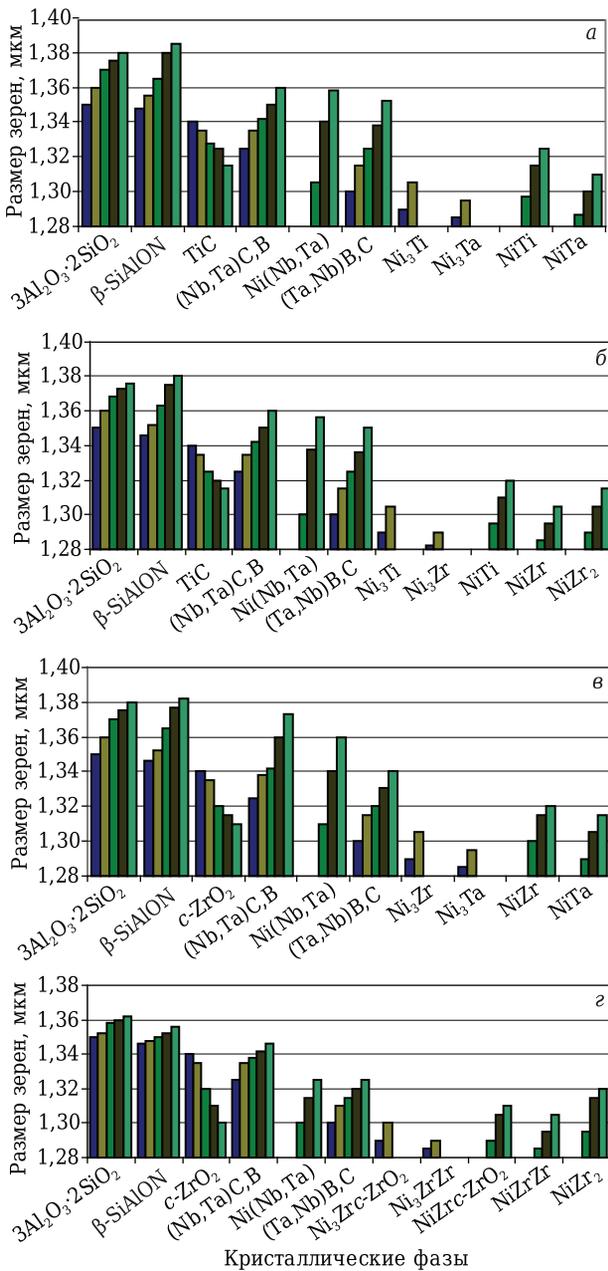


Рис. 9. Размеры зерен кристаллических фаз образцов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (а), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (б), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (в) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (г), спеченных в интервале 1200–1600 °С: ■ — 1200 °С; ■ — 1300 °С; ■ — 1400 °С; ■ — 1500 °С; ■ — 1600 °С

Образец со смесью TiC и Zr показывает постепенный рост $\rho_{отн}$ и Δl в интервале 1200–1600 °С. Это связано с неравномерными и неполными диффузионными процессами в твердой фазе в ходе реакций конгруэнтного плавления с Ni₃Ti₃ и реакций перивтектоидики с Ni₇Zr₂ и Ni₂₁Zr₈, Ni₇Zr₂ и Ni₅Zr₂ в интервале 1200–1300 °С, формированием неоднородно спекшейся микроструктуры керамической фазы с агломератами и множеством пор разных размеров (см. рис. 8, б), менее развитыми диффузионными процессами

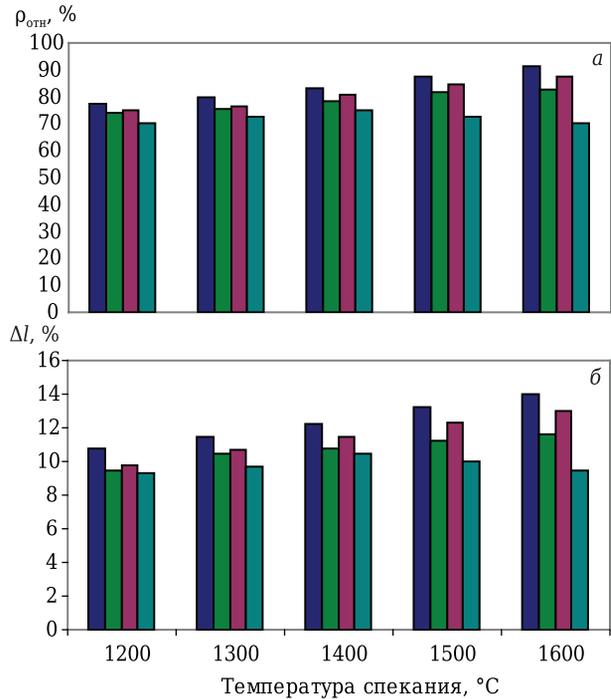


Рис. 10. Развитие $\rho_{отн}$ (а) и Δl (б) образцов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (■), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (■), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (■) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (■), спеченных в интервале 1200–1600 °С

в металлической фазе с образованием разноспекшихся частиц NiTi и NiZr разных форм и размеров (см. рис. 8, б₁) и формированием относительно монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9).

Образец со смесью c-ZrO₂ и Zr показывает неоднородное развитие $\rho_{отн}$ и Δl , в частности плавное увеличение значений свойств до 1400 °С и их уменьшение в интервале 1400–1600 °С. Плавный рост свойств до 1400 °С вызван неравномерными и неполными диффузионными процессами в твердой фазе в ходе реакций перивтектоидики с Ni₇Zr₂ и Ni₂₁Zr₈, Ni₇Zr₂ и Ni₅Zr₂ в интервале 1200–1300 °С. Уменьшение значений $\rho_{отн}$ и Δl в интервале 1400–1600 °С обусловлено формированием более неравномерно спекшейся микроструктуры керамической фазы с рекристаллизацией частиц (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta) и (Ta,Nb)B,C (см. рис. 8, з), наименее активными диффузионными процессами в металлической фазе с частичной рекристаллизацией частиц NiZr, интенсивной рекристаллизацией частиц NiZr₂ (см. рис. 8, з₁), а также с образованием более монодисперсного состава зерен кристаллических фаз (см. рис. 9).

Развитие физико-механических свойств образцов с добавкой Ta и Zr соответствует спеканию данных составов в интервале 1200–1600 °С. Наибольший прирост E и K_{Ic} имеют образцы со смесью TiC и Ta, c-ZrO₂ и Ta. В образцах со

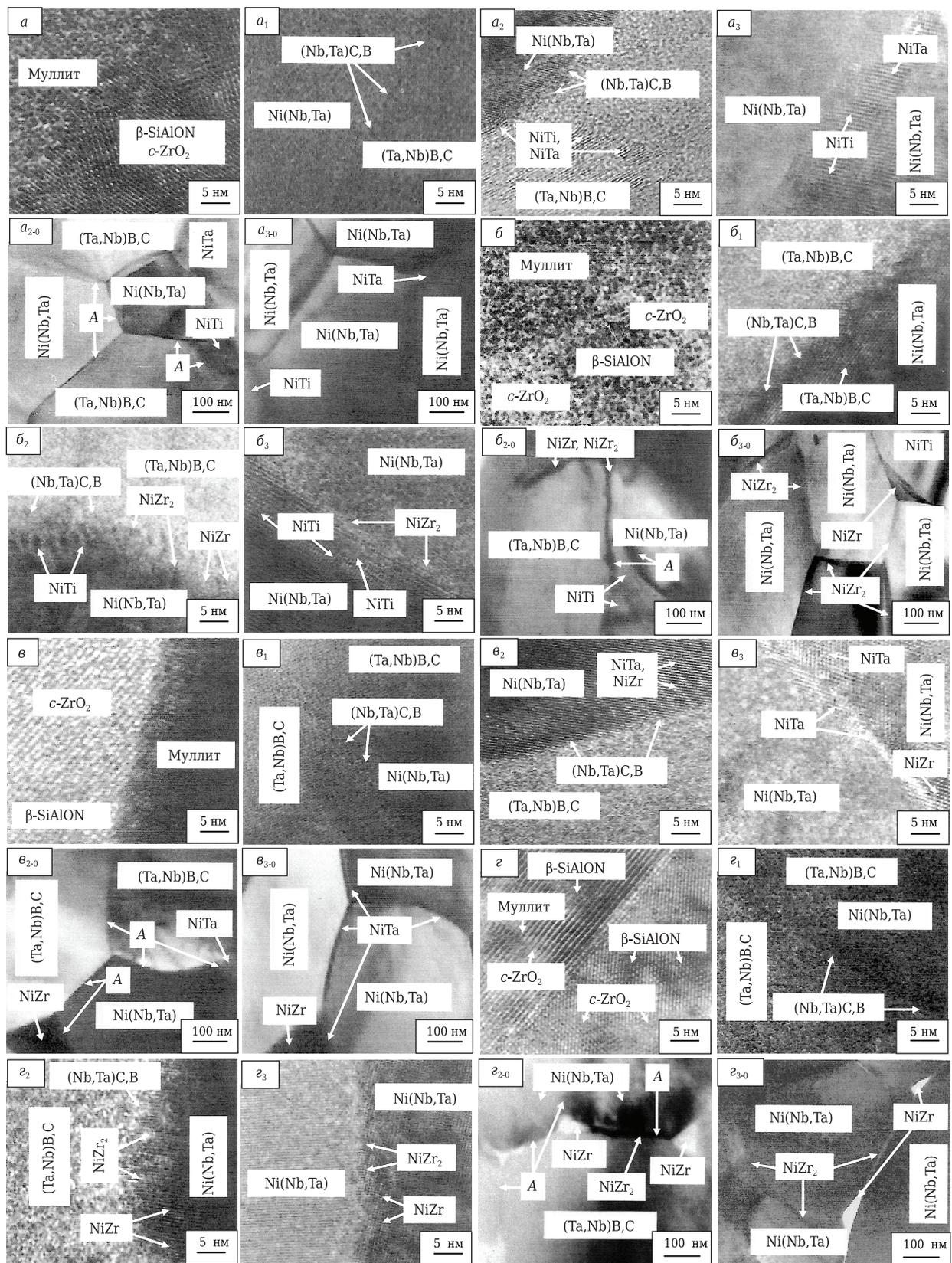


Рис. 11. Микроструктура границ областей муллита, β -SiAlON, c -ZrO₂, (Nb,Ta)C,B, (Ta,Nb)B,C, Ni(Nb,Ta), NiTi, NiTa, NiZr, NiZr₂ и границ зерен керамических и металлических фаз образцов составов M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (*a*-*a*₃, *a*₂₋₀, *a*₃₋₀), M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (*б*-*б*₃, *б*₂₋₀, *б*₃₋₀), M20SiAl3ZrO₂25Ni25Ta27(50TaB₂-50NbC) (*в*-*в*₃, *в*₂₋₀, *в*₃₋₀) и M20SiAl3ZrO₂25Ni25Zr27(50TaB₂-50NbC) (*з*-*з*₃, *з*₂₋₀, *з*₃₋₀), спеченных при 1500 °C: А — пограничный слой (Nb,Ta)C,B

смесью TiC и Zr наблюдается постепенный и примерно равномерный прирост с небольшими различиями значений HV . Заметно существенное различие значений E , которое менее выражено для K_{Ic} данных образцов. Неоднородное развитие свойств показывает образец со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Zr в интервале 1200–1600 °C.

Наиболее развитые E и K_{Ic} образцов со смесью TiC и Ta, $c\text{-ZrO}_2$ и Ta обусловлены разнообразностью кристаллических формирований, различием форм и размеров частиц NiTi, NiTa и NiZr (см. рис. 8, a_1 , b_1), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiTa и NiZr разных размеров в кристаллических структурах керамической и металлической фаз, в их пограничных слоях (см. рис. 11, a_2 , a_3 , b_2 , b_3), на границах зерен в виде тонких промежуточных слоев, отдельных областей и зерен между ними (см. рис. 11, a_{2-0} , a_{3-0} , b_{2-0} , b_{3-0}). Равномерные микроstructures (см. рис. 8, a_1 , b_1) и полидисперсный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) способствуют уплотнению частиц разнородных размеров и увеличивают жесткость структур. Мелкодисперсные частицы с плотными структурами NiTi (кубический), NiTa и NiZr (ромбоэдрический) придают твердость областям керамической и металлической фаз, пограничным слоям, а также стимулируют наиболее однородное, полное рассеивание напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз, равномерное распределение пластических свойств в структурах областей кристаллических фаз NiTi, NiTa, NiZr и в пограничных слоях. В результате наблюдаются однородные и узкие пограничные слои муллит- $\beta\text{-SiAlON-c-ZrO}_2$, (Ta,Nb)B,C-(Nb,Ta)C,B-Ni(Nb,Ta) (см. рис. 11, $a-a_2$, $b-b_2$), способствующие уплотнению, укреплению и развитию пластических свойств данных пограничных слоев. В ходе наиболее равномерного и полного рассеивания напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз распространяющиеся микротрещины интенсивно взаимодействуют с частицами данных фаз, NiTi и NiTa в виде мягких агломератов, в отличие от менее активного взаимодействия микротрещин с отдельно расположенными частицами NiTa и NiZr крупных размеров. В образце со смесью TiC и Ta заметна большая трещиностойкость с отсутствием микротрещин (см. рис. 13, a_1) по сравнению с небольшими повреждениями и некоторыми мелкими сколами вокруг отпечатка вдавливания образца со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Ta (см. рис. 13, b_1). Трещиностойкость данных образцов при 1500 °C намного выше чем у образцов при 1300 °C, где наблюдается активное распространение нескольких микротрещин по прямолинейной (см. рис. 13, a) и извилистой траекториям с крупными сколами вокруг отпечатков вдавливания (см. рис. 13, b). Это

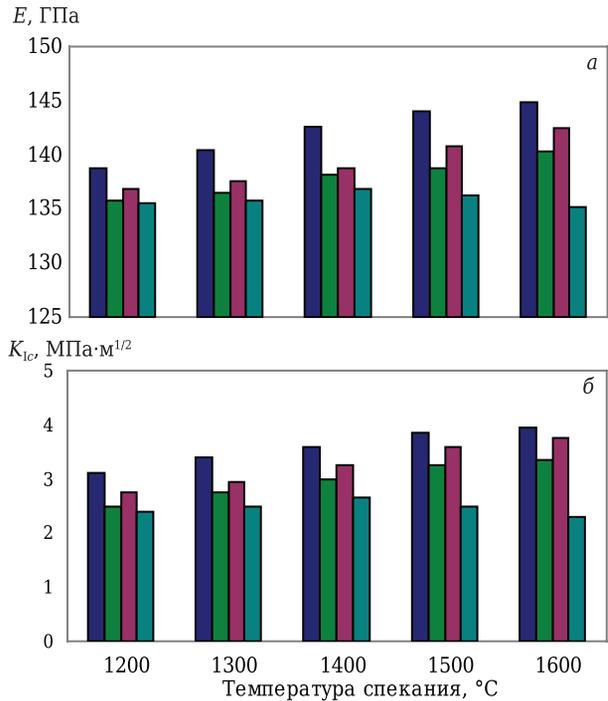


Рис. 12. Изменение E (а), K_{Ic} (б) и HV (в) образцов $M20SiAl3TiC25Ni25Ta27(50TaB_2-50NbC)$ (■), $M20SiAl3TiC25Ni25Zr27(50TaB_2-50NbC)$ (■), $M20SiAl3ZrO_225Ni25Ta27(50TaB_2-50NbC)$ (■) и $M20SiAl3ZrO_225Ni25Zr27(50TaB_2-50NbC)$ (■), спеченных в интервале 1200–1600 °C

связано с неравномерными и неполными твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °C, реакцию перизвтектоидики с Ni_8Ta при 1150 °C и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °C в спекаемом составе со смесью TiC и Ta (см. рис. 6, а), реакции перизвтектоидики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °C, реакцию перизвтектоидики с Ni_8Ta при 1150 °C и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °C в спекаемом составе со смесью $c\text{-ZrO}_2$ и Ta (см. рис. 6, в), вызванными ими неоднородным спеканием в интервале 1200–1300 °C (см. рис. 10). В целом данные результаты коррелируют с изменением K_{Ic} и HV в интервале 1200–1600 °C.

Неоднородное и менее активное развитие физико-механических свойств образцов со смесью TiC и Zr, $c\text{-ZrO}_2$ и Zr объясняется неоднородно спекшейся микроstructureм керамических фаз, состоящей из различно спекшихся агломератов (Ta,Nb)B,C, (Nb,Ta)C,B и Ni(Nb,Ta) (см. рис. 8, б, в), слабо спекшимися частицами NiTi и NiZr разных форм и размеров (см. рис. 8, b_1), большими размерами зерен NiZr и плотными, разных размеров агломератами $NiZr_2$ (см. рис. 8, z_1), разным монодисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiZr и $NiZr_2$ на расстоянии от пограничных слоев кристаллических керамической, металлической фаз (см.

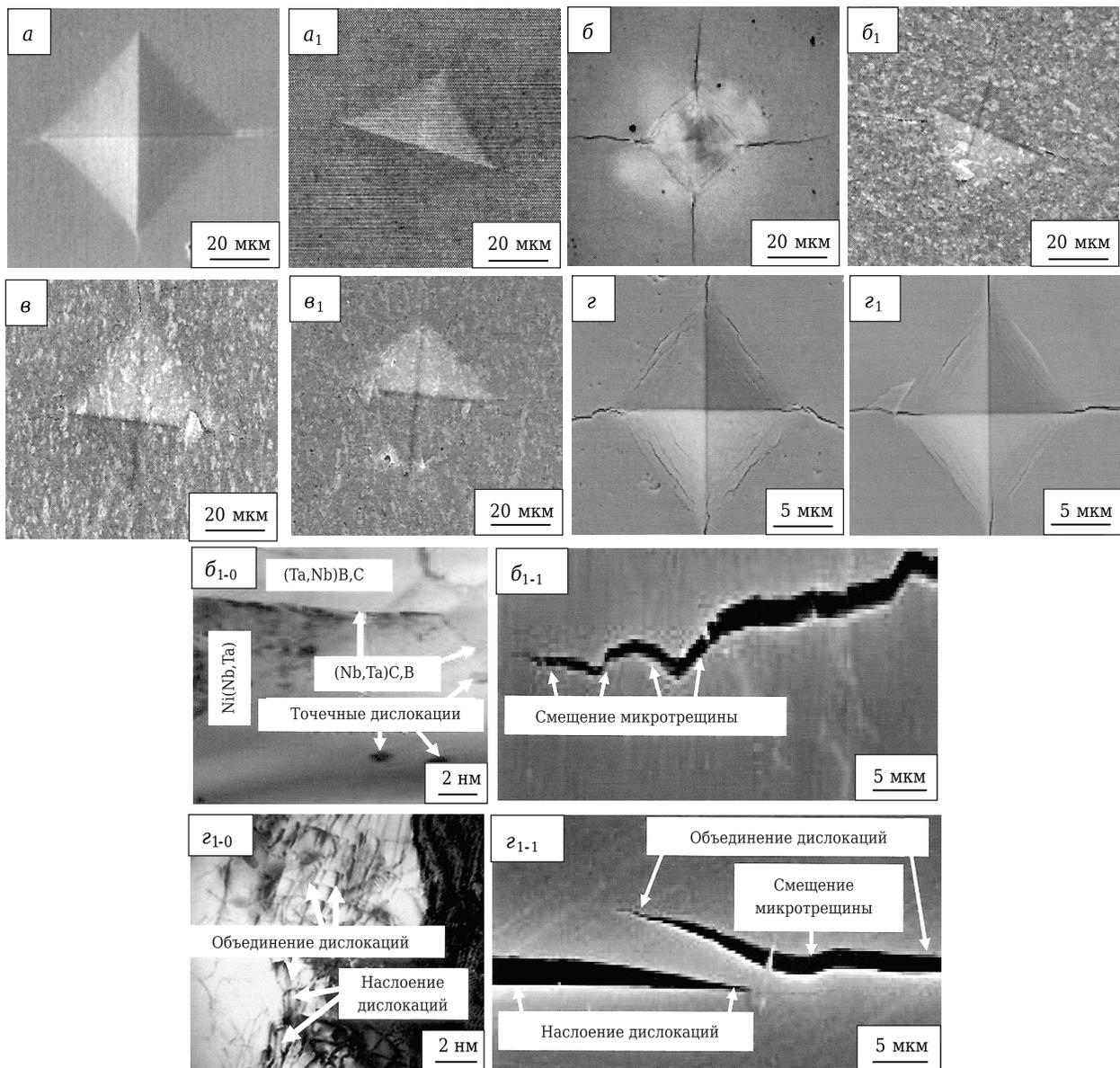


Рис. 13. Фото отпечатков вдавливания при измерении *HV* образцов $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*a, a_1*), $M_{20}SiAl_3TiC_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*б, б_1*), $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Ta_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*в, в_1*) и $M_{20}SiAl_3ZrO_2_{25}Ni_{25}Zr_{27}(50TaB_2-50NbC)$ (*г, г_1*), спеченных при 1300 °C (*a–г*) и при 1500 °C (*a_1–г_1*) с указанием видов дислокаций и траекторий распространения микротрещин в образцах со смесью TiC и Zr (*б_{1-0}, б_{1-1}*), *c-ZrO₂* и Zr (*г_{1-0}, г_{1-1}*)

рис. 11, *б₂, б₃, г₂, г₃*) с разной шириной промежуточных слоев на границах зерен, отдельными областями между ними (см. рис. 11, *б_{2-0}, б_{3-0}, г_{2-0}, г_{3-0}}}}}*). Неоднородность микроструктур (см. рис. 8, *б, г, б_{1}, г_{1}}}*) и разный моносферный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) вызывают неравномерное уплотнение частиц и снижение жесткости структуры, частицы с плотными NiTi (кубический), NiZr (ромбоэдрический) и NiZr₂ (тетрагональный) структурами придают разную твердость областям керамической, металлической фаз и пограничным слоям. В присутствии частиц NiTi и NiZr/NiZr₂ твердость выше, чем при наличии частиц NiZr и NiZr₂. В образце со

смесью TiC и Zr менее моносферный состав зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) способствует более однородному, полному рассеиванию напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз, равномерному распределению пластических свойств в структурах областей кристаллических фаз NiTi и NiZr, в пограничных слоях. Однако данные процессы неоднородно развиты и менее активны в образце со смесью *c-ZrO₂* и Zr. Это связано с различиями форм, степени спеченности (см. рис. 8, *г_{1}}*), большими размерами частиц NiZr и NiZr₂ (см. рис. 9). В результате заметны неоднородные и широкие пограничные слои муллит-β-

SiAlON-c-ZrO₂, (Ta,Nb)B₂C-(Nb,Ta)C,B-Ni(Nb,Ta) (см. рис. 11, б-б₂, з-з₂), что по-разному уплотняет и укрепляет данные слои. В ходе разного рассеивания напряжений на границах частиц керамической и металлической фаз распространяющиеся микротрещины различно взаимодействуют с частицами и/или локальными областями напряжений вокруг частиц данных фаз, в частности интенсивно в присутствии частиц NiTi и NiZr/NiZr₂, менее активно с наличием частиц NiZr и NiZr₂. Это определяет разную трещиностойкость образцов. В образце со смесью TiC и Zr с развитыми пластическими свойствами заметно распространение микротрещин по извилистой траектории на небольшие расстояния с небольшим сколом вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 13, б₁), вызванное активным взаимодействием мелкодисперсных частиц NiTi и NiZr/NiZr₂ с локальными областями напряжений вдоль пограничного слоя (Nb,Ta)C,B. С другой стороны, извилистость микротрещин обусловлена взаимодействием мелких, точечных дислокаций в структуре Ni(Nb,Ta) и возле пограничного слоя (Nb,Ta)C,B (см. рис. 13, б_{1.0}) с локальными областями напряжений вокруг частиц керамической, металлической фаз и пограничного слоя (Nb, Ta)C,B. В результате соответствующих процессов уплотняются, укрепляются места контактов областей керамической, металлической фаз и пограничного слоя (Nb,Ta)C,B. Пограничный слой (Nb,Ta)C,B замедляет продвижение микротрещины (см. рис. 13, б_{1.1}). В данном образце наблюдается прямолинейное распространение микротрещин в разных направлениях со множеством повреждений вокруг отпечатка вдавливания при 1300 °C (см. рис. 13, б). Существенно низкая трещиностойкость заметна в образце со смесью c-ZrO₂ и Zr, в котором наблюдается интенсивное распространение микротрещин по прямолинейной траектории на большие расстояния с образованием некоторых повреждений и небольших микротрещин вдоль отпечатка вдавливания (см. рис. 13, з₁), связанное с неравномерным и неполным взаимодействием крупнодисперсных частиц NiZr и NiZr₂ с локальными областями напряжений вдоль пограничного слоя (Nb,Ta)C,B и его охрупчиванием. Это связано с разными видами дислокаций, в частности, на границах частиц NiZr/NiZr₂ образуется объединение дислокаций, на границах частиц NiZr / NiZr₂ / (Nb,Ta)C,B формируется наслоение дислокаций (см. рис. 13, з_{1.0}). Объединение дислокаций в отличие от наслоения дислокаций связано с большим уплотнением и укреплением структуры, а значит, более развитыми пластическими свойствами, чем наслоение дислокаций. В результате в объединении дислокаций более равномерное рассеивание напряжений по сравнению с наслоением дислокаций, где данный процесс не-

однородный и ограниченный. Таким образом, на границах частиц NiZr/NiZr₂ развиты более пластические свойства и большая твердость, чем на границах частиц NiZr/NiZr₂/(Nb,Ta)C,B. Более узкая с небольшим смещением микротрещина извилисто продвигается через объединение дислокаций, а более широкая микротрещина распространяется прямолинейно и интенсивно через наслоение дислокаций (см. рис. 13, з_{1.1}). Трещиностойкость образца со смесью c-ZrO₂ и Zr при 1500 °C немного выше трещиностойкости образца при 1300 °C со множеством схожих повреждений и микротрещин вокруг отпечатка вдавливания (см. рис. 13, з, з₁). Совокупность вышеуказанных процессов различно влияет на линейную корреляцию E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C (рис. 14).

В образцах с добавкой Ta и Zr заметно незначительное различие R^2 с разницей 0,02 и 0,01. Корреляционная точность значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta примерно схожа в интервале 1200–1600 °C и различается в интервале 1500–1600 °C. В результате отличается расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} в интервале 1500–1600 °C по сравнению с образцами с добавкой Ta до 1500 °C. Менее точные корреляции значений свойств относительно линейных прямых наблюдаются в образцах с добавкой Zr в диапазоне 1200–1600 °C, где заметна большая корреляция значений свойств для образца со смесью TiC и Zr в интервале 1200–1600 °C. Однако расположение линейных прямых относительно значений E и K_{Ic} образцов с добавкой Zr схоже в интервале 1200–1600 °C. Это связано с минимальной разницей значений R^2 , указывающей на близкую корреляционную точность значений свойств относительно друг друга и расположение линейных прямых на

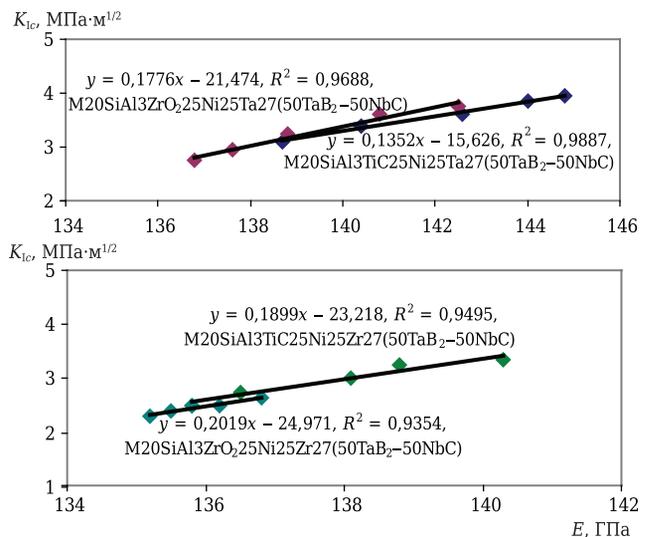


Рис. 14. Линейная корреляция E и K_{Ic} образцов в интервале 1200–1600 °C

одной линии образцов с добавкой Zr в интервале 1200–1600 °С.

Примерно схожая корреляция значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta до 1500 °С объясняется твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °С, реакции перизвтектоидики с Ni_8Ta при 1150 °С и эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °С в спекаемом составе со смесью TiC и Ta (см. рис. 6, а), реакции перизвтектоидики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С и с Ni_8Ta при 1150 °С, а также эвтектическую реакцию с Ni_8Ta при 1230 °С в спекаемом составе со смесью $c-ZrO_2$ и Ta (см. рис. 6, в), полидисперсным составом зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и равной трещиностойкостью (см. рис. 13, а, в). Отличия корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Ta в интервале 1500–1600 °С связаны с различием и интенсивностью образования кристаллических фаз (см. рис. 6, а, в), форм и степени спеченности (см. рис. 8, а₁, в₁), небольшим снижением полидисперсности зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и разницей в трещиностойкости (см. рис. 13, а₁, в₁). Данные результаты вызывают снижение корреляции значений E и K_{Ic} относительно линейных прямых, небольшие различия достаточно высоких значений R^2 образцов с добавкой Ta в интервале 1200–1600 °С. Это обусловлено расположением разных размеров областей NiTi, NiTa и NiZr в кристаллических структурах керамической и металлической фаз, в пограничных слоях керамометаллической и металлической фаз (см. рис. 11, а₂, а₃, в₂, в₃), на границах зерен в виде тонких промежуточных слоев, отдельных областей и зерен между ними (см. рис. 11, а_{2,0}, а_{3,0}, в_{2,0}, в_{3,0}), способствующих уплотнению, укреплению и развитию пластических свойств пограничных слоев муллит-β-SiAlON-с-ZrO₂, (Ta,Nb)B₂C-(Nb,Ta)C, В-Ni(Nb,Ta) (см. рис. 11, а-а₂, в-в₂).

Схожесть корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Zr до 1500 °С объясняется твердофазными диффузионными процессами через реакции конгруэнтного плавления с Ni_3Ti_3 при 1140 °С, реакции перизвтектоидики с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С в спекаемом составе со смесью TiC и Zr (см. рис. 6, б) и с Ni_7Zr_2 и $Ni_{21}Zr_8$, Ni_7Zr_2 и Ni_5Zr_2 при 1170 °С в спекаемом составе со смесью $c-ZrO_2$ и Zr (см. рис. 6, г), примерно равным распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9) и практически одинаковой трещиностойкостью (см. рис. 13, б, г). Отличия корреляции значений свойств относительно линейных прямых образцов с добавкой Zr в интервале 1500–1600 °С связаны с различием и интенсивностью образования кристаллических фаз (см. рис. 6, б, г), различиями форм и степени спечен-

ности (см. рис. 8, б₁, г₁), распределением размеров зерен кристаллических фаз (см. рис. 9), расположением областей NiTi, NiZr и NiZr₂ на разном удалении от пограничных кристаллических слоев керамической и металлической фаз (см. рис. 11, б₂, б₃, г₂, г₃) с разной шириной промежуточных слоев на границах зерен, отдельными областями между ними (см. рис. 11, б_{2,0}, б_{3,0}, г_{2,0}, г_{3,0}), существенной разницей в трещиностойкости (см. рис. 13, б₁, г₁), отличиями видов дислокаций (см. рис. 13, б_{1,0}, г_{1,0}) и вызванными ими разными траекториями распространения микротрещин (см. рис. 13, б_{1,1}, г_{1,1}). Указанные процессы, отличия корреляции значений E и K_{Ic} выше 1500 °С уменьшают значения R^2 образцов с добавкой Zr в интервале 1200–1600 °С, где наименьшее значение R^2 в образце со смесью $c-ZrO_2$ и Zr, в котором описанные процессы вызывают наибольшую хрупкость и низкую трещиностойкость в структурах пограничных слоев кристаллических фаз и значительно разрушают структуру данного образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано влияние смесей порошков Ni и Ta, Ni и Zr в сочетании со спеченным твердым раствором TaB₂-NbC в ходе плазменно-искрового спекания составов под нагрузкой прессования 60 МПа в интервале 1200–1600 °С на фазовый состав, процентное содержание Ti, Ta, Zr в сиалоне, микроструктуру, размеры зерен кристаллических фаз, $\rho_{отн}$, Δl , физико-механические свойства, линейную корреляцию E и K_{Ic} муллит-β-SiAlON-TiC, муллит-β-SiAlON-с-ZrO₂ образцов.

Синтезированные порошки β-SiAlON и TiC характеризуются интенсивной кристаллизацией β-SiAlON и TiC. Спеченные плазменно-искровым способом $c-ZrO_2$ при 1400 °С и твердый раствор TaB₂-NbC при 1800 °С показывают интенсивную кристаллизацию фаз $c-ZrO_2$ и (Nb,Ta)C, В. Микроструктура твердого раствора TaB₂-NbC кристаллическая, частично неоднородная и практически полностью спекшаяся.

Спеченные образцы с добавкой Ta и Zr показывают интенсивную муллитизацию, активную кристаллизацию β-SiAlON, (Nb,Ta)C, В, Ni(Nb,Ta), разную кристаллизацию фаз NiTi, NiTa, NiZr и NiZr₂ в интервале 1200–1600 °С. Микроструктуры керамических фаз образцов с добавкой Ta более равномерно и плотно спекшиеся, частицы NiTi и NiTa образцов с добавкой Ta однородно и плотно уплотненные в отличие от различно уплотненных частиц NiTi и NiZr, NiZr и NiZr₂ образцов с добавкой Zr. Спекание составов с добавкой Ta образует полидисперсные составы зерен кристаллических фаз, развивается равномерно и интенсивно. Образцы с добавкой Ta показывают активный прирост и большие значения физико-механических свойств, большую

трещиностойкость, большую линейную корреляцию E и K_{Ic} в интервале 1200–1600 °С.

Библиографический список

1. **Hmelov, A. V.** Producing and properties of mullite-sialon-ZrB₂ materials obtained using a spark-plasma technique / *A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram.* — 2019. — Vol. 59, № 6. — P. 633–641.

Хмелёв, А. В. Получение и свойства муллит-сиалон-ZrB₂ материалов с использованием плазменно-искрового метода / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2018. — № 12. — С. 22–30.

2. **Hmelov, A. V.** Mullite-TiC-c-BN-c-ZrO₂ materials produced by spark-plasma sintering and their properties / *A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 86–91.

Хмелёв, А. В. Получение муллит-TiC-c-BN-c-ZrO₂ материалов плазменно-искровым спеканием и их свойства / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2019. — № 2. — С. 23–29.

3. **Hmelov, A. V.** Development of oxide-free oxide materials under spark-plasma sintering conditions of a mixture of oxide-free components and various metal powder additives / *A. V. Hmelov // Refract. Indust. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 1. — P. 73–81.

Хмелёв, А. В. Развитие оксидно-безоксидных материалов в условиях плазменно-искрового спекания смеси безоксидных компонентов и добавок различных порошков металла / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2020. — № 2. — С. 17–25.

4. **Vedant, R.** Development of ZrB₂-B₄C-Mo ceramic matrix composite for high temperature applications / *R. Vedant // A thesis submitted to National institute of Technology Rourkela.* — 2014. — P. 1–61.

5. **Hmelov A. V.** Development of dense materials by plasma-spark sintering of oxide-oxide-free components with different mixtures of metal powders / *A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 313–321.

Хмелёв, А. В. Получение плотных материалов плазменно-искровым спеканием оксидно-безоксидных компонентов с различными смесями порошков металлов / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2020. — № 6. — С. 27–36.

6. **Chakravarty, D.** Microstructure, mechanical properties and machining performance of spark plasma sintered Al₂O₃-ZrO₂-TiCN nanocomposites / *D. Chakravarty, G. Sundararajan // J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, № 13/14. — P. 2597–2607.

7. **Hmelov, A. V.** Preparation of mullite-TiC-ZrC ceramic materials by a plasma-ARC method and their properties / *A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 645–650.

Хмелёв, А. В. Приготовление муллит-TiC-ZrC керамических материалов плазменно-искровым ме-

тодом и их свойства / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2016. — № 12. — С. 36–41.

8. **Hmelov, A. V.** Strengthening oxide-oxide-free materials by incorporation of TiC-ZrC solid solutions into their structure during spark plasma sintering of initial powder mixtures under high compression load / *A. V. Hmelov // Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 60, № 5. — P. 486–494.

Хмелёв, А. В. Укрепление оксидно-безоксидных материалов добавлением в их структуру твердого раствора TiC-ZrC в ходе плазменно-искрового спекания исходных смесей порошков при высокой нагрузке прессования / *А. В. Хмелёв // Новые огнеупоры.* — 2019. — № 10. — С. 18–26.

9. **Chunfeng, H.** Microstructure and properties of ZrB₂-SiC composites prepared by spark plasma sintering using TaSi₂ as sintering additive / *H. Chunfeng, S. Yoshio, T. Hidehiko // J. Eur. Ceram. Soc.* — 2010. — Vol. 30, № 4. — P. 2625–2631.

10. **Cardinal, S.** Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN based cermets for tool applications / *S. Cardinal, V. Garnier, G. Fantozzi // Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2009. — Vol. 27, № 2. — P. 521–527.

11. **Yang, T.** Effect of (Ni, Mo) and (W, Ti)C on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials / *T. Yang, C. Huang, H. Liu, B. Zou // Mater. Sci. For.* — 2012. — Vol. 723, № 4. — P. 233–237.

12. **Zhang, G.** Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C solid solution based cermets / *G. Zhang, W. Xiong, Q. Yang, Z. Yao // Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2014. — Vol. 43. — P. 77–82.

13. **Торопов, Н. А.** Диаграммы состояния силикатных систем / *Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, Р. В. Лапин // Наука.* — 1979. — С. 437–439.

14. **Franke, P.** Thermodynamic properties of inorganic materials (phase diagram of Ni-Ti) — group IV physical chemistry / *P. Franke // Springer Materials.* — 2018. — Vol. 19, part 4. — P. 1, 2.

15. **Nash, A.** The Ni-Ta (Nickel-Tantalum) system / *A. Nash, P. Nash // J. All. phase Diag.* — 1985. — Vol. 5, № 3. — P. 259–265.

16. **Nash, P.** The Ni-Zr (Nickel-Zirconium) system / *P. Nash, C. S. Jayanth // J. All. phase Diag.* — 1985. — Vol. 5, № 2. — P. 143–146.

17. **Predel, F.** Thermodynamic properties of Ni-Ta (Nickel-Tantalum) system — phase equilib., crystal. and thermodyn. data of Binary All. — Physical chemistry / *F. Predel // Springer Materials.* — 2016. — Vol. 12. — P. 122, 123.

18. **Franke, P.** Thermodynamic properties of inorganic materials (phase diagram of Ni-Zr) — group IV physical chemistry / *P. Franke // Springer Materials.* — 2018. — Vol. 19, part 4. — P. 1–4. ■

Получено 04.01.21
© А. В. Хмелёв, 2021 г.

А. Д. Быкова¹, В. В. Семенова, д. т. н. С. Н. Перевислов² (✉),
к. т. н. М. А. Марков¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» Центральный научно-исследовательский институт композиционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

² ФБГУН «Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.3:546.822'261

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ПЛОТНОСТЬ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2

Для синтеза Ti_3SiC_2 методом спекания при 1300 и 1400 °С в течение 1–5 ч использовали разные смеси исходных порошков Ti/Si/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/C, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi₂/TiC и TiH₂/SiC/C. Установлено, что порошки Ti/Si/TiC и Ti/TiSi₂/TiC являются лучшими для синтеза Ti_3SiC_2 . Количество синтезированной фазы Ti_3SiC_2 достигает 98,3 и 90,3 об. % при температуре спекания 1400 °С в течение 1 ч. Ti_3SiC_2 синтезируется и растет в виде вытянутых зерен. Определено влияние времени и температуры спекания на образование МАХ-фазы Ti_3SiC_2 из исходных порошков Ti/Si/C. TiC и небольшое количество SiC как промежуточные фазы всегда присутствуют в конечных продуктах. Избыток Si способствует наибольшему образованию фазы Ti_3SiC_2 .

Ключевые слова: МАХ-фазы, синтез Ti_3SiC_2 , фазовый состав.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$), где M — переходный металл d -группы (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); A — металл p -группы (Si, Ge, Al, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, Tl, Pb); X — углерод или азот [1–4]. Слоистые тройные карбиды и нитриды металлов d - и p -групп (МАХ-фазы) проявляют уникальные свойства, характерные как для металлов, так и для керамики: малую плотность, высокие тепло- и электропроводность, прочность, коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам, высокую температуру плавления, они легко подвергаются механической обработке и являются достаточно стабильными при температуре до 1000 °С и выше [1].

Сложный карбид Ti_3SiC_2 , являющийся одним из наиболее распространенных МАХ-фаз [5–10], имеет слоистую гексагональную структуру, где слои Ti разделены слоями Si и атомами С, расположенными в октаэдрических точках слоев Ti [11]. Этот

материал является легким (плотность 4,52 г/см³) и относительно мягким ($HV = 4$ ГПа), имеет высокую температуру плавления (3200 °С) и модуль упругости (322 ГПа), может составлять конкуренцию стандартным реакционно-спекенным и жидкофазно-спекенным материалам на основе B_4C и SiC [12–21]. Плотные материалы состава Ti_3SiC_2 можно синтезировать разными способами: химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [11, 22], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (SHS) [23], горячим прессованием (HP) [24]. В работах [7, 25, 26] показано, что Ti_3SiC_2 с высоким содержанием основной фазы (98 об. %) можно получить методом горячего изостатического прессования (HIP) из смесей порошков Ti + SiC + C, Ti + Si + C и Ti + Si + TiC при высокой температуре (1400–1600 °С) в течение длительного времени. Также материалы с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 (98,5 об. %) можно получить методом искрового плазменного спекания (SPS) из различных порошковых реагентов, таких как Ti + Si + C [6, 10], Ti + SiC + C [6, 27], Ti + Si + TiC [6, 7, 28–30], Ti + SiC + TiC [8] и Ti + TiSi₂ + TiC [9].

МАХ-материалы представляют большой практический интерес с точки зрения создания на их основе керамики, используемой в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности, поэтому чистота и содержание МАХ-фаз в конечном продукте являются решающими



С. Н. Перевислов

E-mail: perevislov@mail.ru

факторами, влияющими на конечные свойства материалов.

Цель настоящей работы — изучение синтеза МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 из разных исходных компонентов в высокотемпературной печи без давления и изучение свойств полученных материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки Ti (марка ПТМ-1, содержание основной фазы 99,0 %, ООО «Плазмотерм», Россия), Si (содержание основной фазы 99,8 %, размер $d < 20$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия), SiC (марка М5, размер $d_{0,5} = 3,7$ мкм, АО «Волжский абразивный завод, Россия), TiC (содержание основной фазы 99,5 %, размер $d = 3-5$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия), $TiSi_2$ (содержание основной фазы 99,85 %, размер $d = 10,5$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия), TiH_2 (марка А100, содержание основной фазы 99,3 %, размер $d = 100$ мкм, ООО «Плазмотерм», Россия) и углерода (марка К-354, ООО ТПК «Инфра-хим», Россия). Размер исходных и измельченных частиц порошков определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000. Исходные порошки (кроме углерода) измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из высокоплотного SiC в среде изопропилового спирта до размера $d = 0,8-1,0$ мкм. Намол мелющих тел составил не более 0,4 %, это учитывали при расчете составов исходных компонентов. Измельченные порошки в необходимом соотношении перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 12 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного SiC кремния. Суспензии сушили до влажности 4-5 % и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 100 мкм. Из порошков формовали образцы в металлических пресс-формах под давлением 80 МПа. Далее образцы сушили при 110 °C в течение 5 ч и термообработывали (процесс синтеза) при 1300 и 1400 °C в высокотемпературной печи сопротивления СШВЭ 1,25/25 в вакууме с выдержкой 1-5 ч, в среде Ar. Образцы для синтеза помещали в графитовые контейнеры с подсыпкой крупной фракции порошка TiC ($d = 20-40$ мкм), содержащей 3 мас. % Si. Подсыпка из порошка состава «TiC + Si» при синтезе позволяет минимизировать испарение кремния из образцов.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с $Cu K_{\alpha}$ -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH.

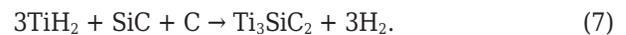
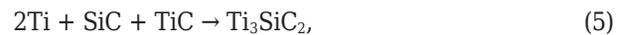
Для оценки количественного содержания фазы Ti_3SiC_2 , об. %, в спеченных синтезированных образцах использовали следующее уравнение [31]:

$$W_{Ti_3SiC_2} = \frac{1,80}{1,80 + (I_{TiC}/I_{Ti_3SiC_2})} \cdot 100 \%, \tag{1}$$

где I_{TiC} и $I_{Ti_3SiC_2}$ — интегрированные интенсивности дифракционных пиков TiC {200} и Ti_3SiC_2 {104}.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно тройной фазовой диаграмме состояния Ti-Si-C [32], к образованию фазы Ti_3SiC_2 могут привести следующие реакции:



В качестве источника углерода для получения Ti_3SiC_2 выбран технический углерод. При рентгенофазовом анализе дифрактограмм обнаружены пики, соответствующие Ti_3SiC_2 , в качестве основной фазы, а также пики, соответствующие вторичным фазам TiC и SiC (рис. 1). При температуре синтеза 1450 °C, превышающей температуру плавления Si (1414 °C), начинается сильное испарение Si. Синтез МАХ-фаз осуществляли при 1300 и 1400 °C, что приводит к небольшому испарению Si и, следовательно, снижению количества фазы Ti_3SiC_2 . Чтобы восполнить недостаток Si в конечном материале к исходному Si добавляли избыточное количество Si или кремнийсодержащих компонентов. Так как область образования Ti_3SiC_2 на фазовой диаграмме состояния Ti-Si-C узкая [32], необходимо учитывать, что любые изменения исходного соотношения могут привести к отклонению от стехиометрического состава конечного продукта.

В таблице представлены количественное содержание и плотность продуктов высокотемпературного синтеза при 1300 и 1400 °C в зависи-

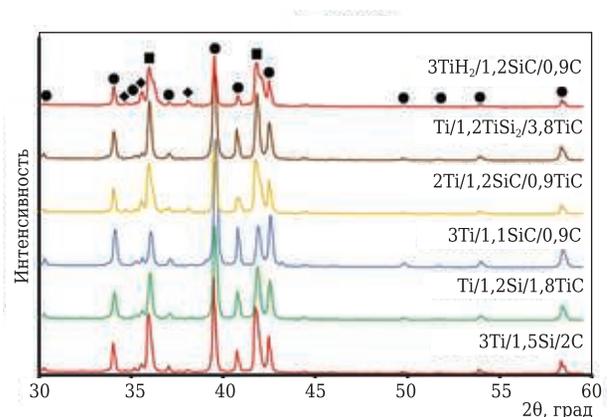


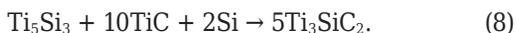
Рис. 1. Результаты РФА образцов, синтезированных при 1400 °C в течение 1 ч: ● — Ti_3SiC_2 ; ■ — TiC; ◆ — SiC

Относительная плотность и содержание фазы Ti_3SiC_2 в образцах, спеченных при 1300 и 1400 °C в течение 1 ч

Состав исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Синтез при 1300 °C		Синтез при 1400 °C	
		содержание фазы Ti_3SiC_2 , об. %	относительная плотность, %	содержание фазы Ti_3SiC_2 , об. %	относительная плотность, %
Ti/Si/C	3:1:2	75,3	76,1	78,3	81,9
	3:1,2:2	80,4	78,9	82,5	84,6
	3:1,5:2	83,5	84,1	87,4	88,3
Ti/Si/TiC	1:1:2	76,3	77,1	79,1	82,7
	1:1,2:2	83,2	79,9	85,6	87,9
	1:1,2:1,8	86,4	84,4	88,3	89,6
Ti/SiC/C	3:1:1	71,9	74,2	76,1	81,5
	3:1,2:0,9	81,4	78,1	83,5	86,0
Ti/SiC/TiC	2:1:1	73,2	75,9	77,4	81,6
	2:1,2:0,9	82,9	78,9	86,7	87,8
Ti/TiSi ₂ /TiC	1:1:4	80,0	80,1	84,6	85,9
	1:1,2:3,8	87,4	85,0	90,3	90,6
TiH ₂ /SiC/C	3:1:1	70,4	73,9	75,4	81,5
	3:1,2:0,9	81,3	78,0	82,7	87,6

мости от исходного соотношения компонентов. Количество фазы Ti_3SiC_2 определяли, исходя из уравнения (1).

По данным работы [29] выше 1200 °C в материале практически не обнаруживаются Ti и Si в свободном состоянии, что подтверждается результатами РФА (см. рис. 1). На первой стадии спекания материалов при температуре выше 800 °C происходит синтез карбида титана состава TiC_x в результате взаимодействия углерода с Ti. Обогащенный кремнием $TiSi_2$ и обогащенный титаном Ti_5Si_3 синтезируются при 1115 и 1270 °C. Авторы работы [7] показали, что Ti_5Si_3 , TiC и Si являются обязательными реагентами для синтеза Ti_3SiC_2 в соответствии с реакцией:



При температуре спекания выше 1385 °C Ti_3SiC_2 является основной синтезируемой фазой. Однако при 1450 °C начинается интенсивное испарение Si и разложение фазы Ti_3SiC_2 на TiC и $Ti_3Si_{1-x}C_2$, а при температуре выше 1480 °C — на TiC и газообразный Si. Оптимальные условия синтеза для получения материала, содержащего большое количество фазы Ti_3SiC_2 — температура 1400 °C в течение 1 ч при мольном отношении Ti/Si/C, равном 3:1,5:2 (см. таблицу). Однако даже в материалах состава Ti/Si/TiC и Ti/TiSi₂/TiC (с наибольшим содержанием фазы Ti_3SiC_2 88,3 и 90,3 об. %) присутствует небольшое количество TiC и SiC (см. рис. 1).

На рис. 2 показана микроструктура излома синтезированных образцов, полученных при 1400 °C в течение 1 ч. Вытянутые зерна Ti_3SiC_2

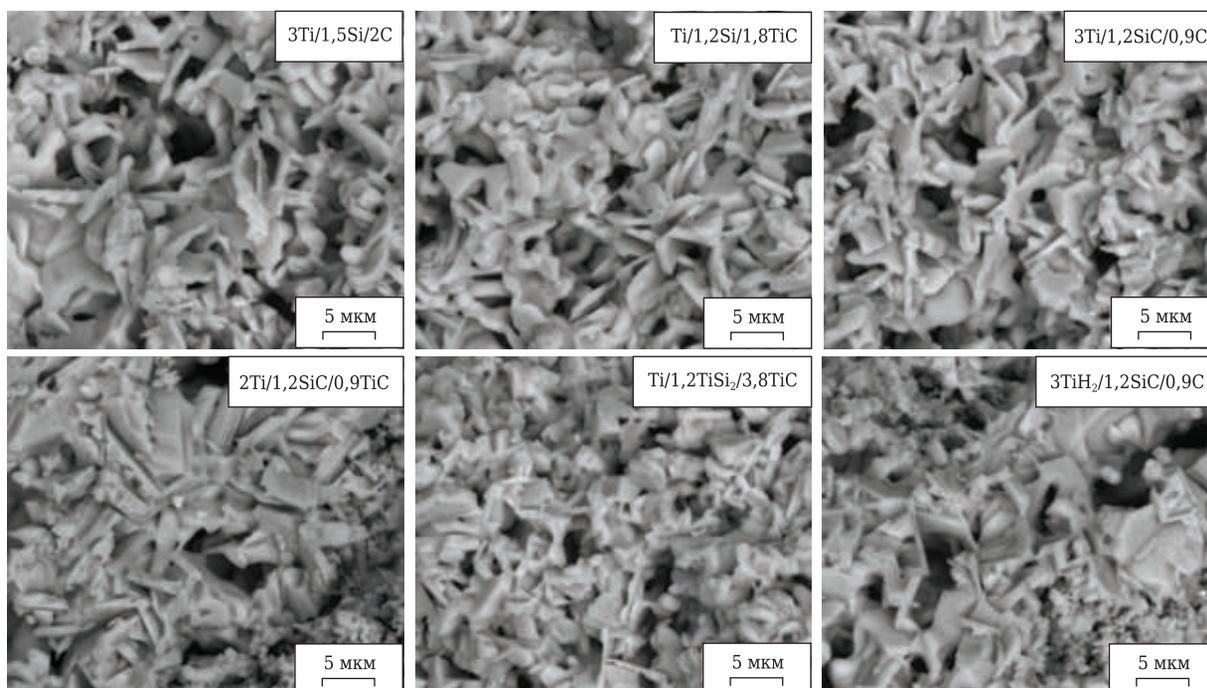


Рис. 2. Фрактограммы образцов, синтезированных при 1400 °C в течение 1 ч

связаны через частицы TiC, что указывает на образование и рост зерен Ti_3SiC_2 из частиц TiC. В процессе эпитаксиального роста Ti_3SiC_2 скорость роста зерен вдоль оси z значительно ниже скорости роста вдоль осей x и y, что приводит к образованию пластинчатых зерен Ti_3SiC_2 и определяет анизотропию материала. Зерна Ti_3SiC_2 не растут из каждой частицы TiC, следовательно, их формирование определяется двумя процессами: зарождением и ростом. Зарождение фазы Ti_3SiC_2 на зернах TiC может происходить благодаря близости параметров кристаллических решеток TiC {111} и SiC {111} — 0,25161 и 0,24970 нм (несоответствие размеров кристаллических решеток составляет 0,76 %).

С появлением $TiSi_2$ и Ti_5Si_3 при 1115 и 1270 °C процесс синтеза фазы Ti_3SiC_2 ускоряется за счет взаимодействия силицидов с Si (в системе $TiSi_2$ -Si) и Ti (в системе Ti_5Si_3 -Ti), в результате чего при 1330 °C образуется эвтектика Ti-Si. Благодаря хорошей смачиваемости расплавом Ti-Si частиц Ti, TiC и C, жидкая фаза легко двигается и перемещается в объеме пористой заготовки, образуя фазу $Ti_5Si_3C_x$. С появлением эвтектики Ti-Si увеличивается скорость диффузии между Ti_5Si_3 и TiC_x , а также $Ti_5Si_3C_x$ и TiC_x с образованием фазы Ti_3SiC_2 . Изменение фазового состава можно объяснить тем, что, когда исходный Si полностью израсходуется, фаза Ti_3SiC_2 перестанет расти.

На рис. 3 показаны графики, количественно характеризующие синтез фазы Ti_3SiC_2 в материалах при разных температурах и времени. Оптимизированные параметры синтеза смещаются в сторону более короткого времени при повышении температуры. Спекание при 1400 °C с выдержкой 3–4 ч позволяет синтезировать материал с наибольшим количеством фазы Ti_3SiC_2 .

Синтезированные материалы характеризуются наличием зерен Ti_3SiC_2 ламинарной формы (см. рис. 2), что увеличивает пластичность МАХ-фаз Ti_3SiC_2 . Получить монофазный материал практически невозможно, в образцах всегда присутствуют вторичные фазы (TiC и SiC).

При температуре синтеза 1300 °C материал состоит из зерен малого размера $d = 2+3$ мкм, $L = 5$ мкм, при повышении температуры до 1300 °C некоторые зерна увеличиваются до размеров $d =$

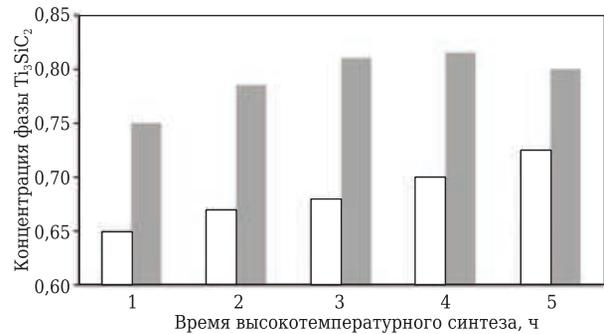


Рис. 3. Концентрация фазы Ti_3SiC_2 при разных температурах и времени синтеза: □ — 1300 °C; ■ — 1400 °C

= 6 мкм, $L = 10-12$ мкм. Объемная доля и размер крупных зерен увеличиваются с повышением температуры и длительности процесса синтеза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плотные материалы с высоким содержанием фазы Ti_3SiC_2 получены высокотемпературным синтезом при 1300 и 1400 °C в течение 1–5 ч. Синтез Ti_3SiC_2 из компонентов Ti/Si/C происходит через несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: TiC (820 °C); $TiSi_2$ (1115 °C); Ti_5Si_3 (1270 °C); $Ti_5Si_3C_x$ (1350 °C); Ti_3SiC_2 (1385 °C). Во всех образцах после синтеза присутствует фаза TiC и небольшое количество SiC. Избыток Si способствует более полному прохождению синтеза с образованием фазы Ti_3SiC_2 . Разложение Ti_3SiC_2 до TiC и газообразного кремния начинается при температуре выше 1450 °C.

Микроструктура синтезированных материалов содержит вытянутые зерна ламинарного вида (фаза Ti_3SiC_2), прорастающие из зерен TiC. Максимальная плотность синтезированных образцов и содержание фазы Ti_3SiC_2 наблюдаются у материалов состава Ti/Si/TiC и Ti/ $TiSi_2$ /TiC при мольном отношении компонентов 1:1,2:1,8 и 1:1,2:3,8, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056). Оборудование частично предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ(ТУ).

Библиографический список

1. **Медведева, Н. И.** Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 / Н. И. Медведева, А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский // Журнал структурной химии. — 2011. — Т. 52, № 4. — С. 806–822.
2. **Истомин, П. В.** Получение Ti_3SiC_2 / П. В. Истомин, А. В. Надуткин, Ю. И. Рябков, Б. А. Голдин // Неорганические материалы. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 292–297.
3. **Zhang, Z. F.** Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti_3SiC_2 at 25–1300 °C / Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto // J. Mater. Lett. — 2003. — № 57. — P. 1295–1299.

4. **Barsoum, M. W.** Processing and mechanical properties of Ti_3SiC_2 : reaction path and microstructure evolution / M. W. Barsoum, T. El-Raghy // J. Am. Ceram. Soc. — 1999. — № 82. — P. 2849–2854. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02166.x.
5. **Sarkar, D.** R-curve behavior of Ti_3SiC_2 / D. Sarkar, B. Basu, M. C. Chu, S. J. Cho // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33, № 5. — P. 789–793. DOI: 10.1016/j.ceramint.2006.01.002
6. **Sun, Z.** Ternary compound Ti_3SiC_2 : part I. Pulse discharge sintering synthesis / Z. Sun, Z. Zhang, H. Hashimoto, T. Abe // Materials Transactions. — 2002. — Vol. 43, № 3. — P. 428–431. DOI: 10.2320/matertrans.43.428.

7. **Zhang, Z. F.** Rapid synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto* // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2002. — Vol. 33, № 11. — P. 3321–3328. DOI: 10.1007/s11661-002-0320-1.
8. **Zhang, Z. F.** A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe* // Scripta Mater. — 2001. — Vol. 45, № 12. — P. 1461–1467.
9. **Zhang, Z. F.** A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 from Ti/TiSi₂/TiC powder mixtures through pulse discharge sintering (PDS) technique / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe* // Materials Research Innovations. — 2002. — Vol. 5, № 3/4. — P. 185–189. DOI: 10.1007/s10019-002-8644-4.
10. **Zhang, Z. F.** Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/Si/C powders / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 16. — P. 2957–2961. DOI: 10.1016/S0955-2219(02)00044-4.
11. **Goto, T.** Chemically vapor deposited Ti_3SiC_2 / *T. Goto, T. Hirai* // Materials Research Bulletin. — 1987. — Vol. 22, № 9. — P. 1195–1201. DOI: 10.1016/0025-5408(87)90128-0.
12. **Nesmelov, D. D.** Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide / *D. D. Nesmelov, S. N. Perevislov* // Glass and Ceramics. — 2015. — Vol. 71, № 9/10. — P. 313–319. DOI: 10.1007/s10717-015-9677-7.
13. **Perevislov, S. N.** Effect of Si additions on the microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, S. V. Vikhman* // Inorganic Materials. — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380. DOI: 10.1134/S0020168517040148.
14. **Nesmelov, D. D.** Precipitation of the Eutectic $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ on the Surface of SiC Particles / *D. D. Nesmelov, O. A. Kozhevnikov, S. S. Ordan'yan* [et al.] // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 43–47. DOI: 10.1007/s10717-017-9925-0.
15. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / *S. N. Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik* [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582. DOI: 10.1007/s11148-018-0148-x.
- Перевислов, С. Н.** Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / *С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик, М. В. Томкович* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47.
16. **Perevislov, S. N.** High density boron carbide ceramics / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 1. — P. 32–36. DOI: 10.1007/s11148-018-0178-4.
- Перевислов, С. Н.** Высокоплотная керамика на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // Новые огнеупоры. — 2018. — № 1. — С. 33–37.
17. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / *M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin* [et al.] // Inorganic Materials: Applied Research. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678. DOI: 10.1134/S2075113318040123.
18. **Perevislov, S. N.** Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials / *S. N. Perevislov, P. V. Shcherbak, M. V. Tomkovich* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 179–183. DOI: 10.1007/s11148-018-0202-8.
19. **Lysenkov, A. S.** Composite material Si_3N_4/SiC with calcium aluminate additive / *A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov* [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012–036. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012036.
20. **Perevislov, S. N.** Production of ceramic materials based on SiC with low-melting oxide additives / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // Glass and Ceramics. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407. DOI: 10.1007/s10717-019-00094-6.
21. **Perevislov, S. N.** Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials / *S. N. Perevislov* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 168–173. DOI: 10.1007/s11148-019-00330-0.
- Перевислов, С. Н.** Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.
22. **Jacques, S.** Reactive chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture / *S. Jacques, H. Fakh, J. C. Viala* // Thin Solid Films. — 2010. — Vol. 518, № 18. — P. 5071–5077. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.02.059.
23. **Lis, J.** Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques / *J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch, K. Tanihata* // Mater. Lett. — 1995. — Vol. 22, № 3/4. — P. 163–168. DOI: 10.1016/0167-577X(94)00246-0.
24. **Gao, N. F.** Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP / *N. F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang* // Journal of Materials Science. — 1999. — Vol. 34, № 18. — P. 4385–4392. DOI: 10.1023/A:1004664500254.
25. **Li, J. T.** Fabrication of monolithic Ti_3SiC_2 ceramic through reactive sintering of Ti/Si/2TiC / *J. T. Li, Y. Miyamoto* // Journal of Materials Synthesis and Processing. — 1999. — Vol. 7, № 2. — P. 91–96. DOI: 10.1023/A:1021865613357.
26. **Pampuch, R.** Solid combustion synthesis of Ti_3SiC_2 / *R. Pampuch, J. Lis, L. Stobierski, M. Tymkiewicz* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 5, № 5. — P. 283–287. DOI: 10.1016/0955-2219(89)90022-8.
27. **Zhang, Z. F.** Low temperature synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/SiC/C powders / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto* // Mater. Sci. Technol. — 2004. — Vol. 20, № 10. — P. 1252–1256. DOI: 10.1179/026708304X6103.
28. **Yang, S.** Formation of Ti_3SiC_2 from Ti–Si–TiC powders by pulse discharge sintering (PDS) technique / *S. Yang, Z. M. Sun, H. Hashimoto* // Materials Research Innovations. — 2003. — Vol. 7, № 4. — P. 225–230. DOI: 10.1007/s10019-003-0255-1.
29. **Zhang, Z. F.** Fabrication and microstructure characterization of Ti_3SiC_2 synthesized from Ti/Si/2TiC powders using the pulse discharge sintering (PDS) technique / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe* // J. Am. Ceram. Soc. — 2003. — Vol. 86, № 3. — P. 431–436. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03317.x.
30. **Zhang, Z. F.** Effects of sintering temperature and Si content on the purity of Ti_3SiC_2 synthesized from Ti/Si/TiC powders / *Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto, T. Abe* // J. Alloys Compd. — 2003. — Vol. 352, № 1/2. — P. 283–289. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01171-4.
31. **Sun, Z.** Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of Ti_3SiC_2 / *Z. Sun, Y. Zou, S. Tada, H. Hashimoto* // Scripta Materialia. — 2006. — Vol. 55, № 11. — P. 1011–1014. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.08.019.
32. **Viala, J. C.** Phase equilibria at 1000 °C in the AlCSiTi quaternary system: An experimental approach / *J. C. Viala, N. Peillon, F. Bosselet, J. Bouix* // Materials Science and Engineering: A. — 1997. — Vol. 229, № 1/2. — P. 95–113. DOI: 10.1016/S0921-5093(97)00002-6. ■

Получено 15.12.20

© А. Д. Быкова, В. В. Семенова,
С. Н. Перевислов, М. А. Марков, 2021 г.

К. т. н. А. П. Чижиков (✉), А. С. Константинов

ФГБУН «Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мерджанова РАН (ИСМАН)»,
г. Черноголовка Московской обл., Россия

УДК 544.45,53.091,53.092

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ $Al_2O_3-TiB_2$ МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СВС-СЖАТИЯ

Методом свободного СВС-сжатия получены керамические пластины размерами 90×40×7 мм и плотностью 3,41 г/см³. Полученные пластины состоят из трех фаз: оксида алюминия, диборида титана и муллита. Пластины имеют композиционную структуру: матрицу на основе Al_2O_3 с распределенными в ней частицами диборида титана. Также в структуре полученных пластин наблюдались вискеры моноборида титана толщиной около 100 нм. Представлены результаты высокотемпературных испытаний пластин в интервале 900–1200 °С в течение 10 ч, получены зависимости истинной скорости привеса массы и удельного привеса массы образцов в ходе испытаний.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, свободное СВС-сжатие, композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Современная металлургическая промышленность испытывает большую потребность в разработке новых материалов, способных выдерживать не только высокие температуры, но и абразивное воздействие различных расплавов [1–3]. В качестве таких материалов могут быть использованы керамические композиции на основе оксидов, упрочненных различными твердыми частицами, например боридов и карбидов [4, 5]. Среди оксидных керамических материалов широкое распространение получила керамика на основе Al_2O_3 благодаря сочетанию полезных эксплуатационных свойств и высокой доступности [6–8]. Керамика на основе Al_2O_3 обладает высокими показателями твердости и химической инертности [9]. Однако эта керамика обладает и рядом недостатков, например, хрупкостью и низкой способностью сопротивляться термоудару [10]. Улучшить свойства керамики можно путем создания керамических композиционных материалов на основе Al_2O_3 , в котором распределены упрочняющие частицы карбидов, боридов, нитридов и т. д. [11, 12]. Так, например, добавление частиц диборида и дисилицида титана в Al_2O_3 дает возможность получить ком-

позиционный материал с высокой твердостью, вязкостью разрушения и пределом прочности при разрыве [13, 14]. Введение 10,5 об. % TiC в Al_2O_3 позволяет повысить вязкость разрушения материала по сравнению с чистым Al_2O_3 на 17 % [15]. Использование частиц кубического нитрида бора в качестве упрочняющей фазы до 20 об. % повышает вязкость разрушения композиционного материала на 1,5 МПа·м^{1/2} [16]. Таким образом, создание композиционных материалов на основе Al_2O_3 является перспективным способом для расширения и улучшения свойств таких материалов и применения их в новых областях металлургии.

На сегодняшний день существует большое количество методов синтеза керамических композиционных материалов и получения изделий на их основе [17]. К перспективным методам получения изделий из композитной керамики является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [18, 19]. Для организации процесса прямого получения изделий в 1975 г. были начаты исследования по разработке метода, сочетающего СВС с последующим прессованием горячих продуктов горения [20, 21]. Особенно перспективен данный метод для получения крупных изделий, габариты которых превышают 100 мм [22]. Так как изготовление таких изделий традиционными методами, такими как спекание и горячее прессование, является трудоемким и энергозатратным, преимущества СВС-процессов очевидны. Процесс СВС-прессования осуществляется в условиях пристенного внешнего трения по поверхности



А. П. Чижиков
E-mail: chij@ism.ac.ru

пресс-формы, и из-за потерь на межчастичное и внешнее трение происходит резкое уменьшение усилия прессования по высоте порошковой заготовки. Чем больше внешнее трение, тем больше неоднородность распределения давления, плотности и прочности в получаемой прессовке. Из-за внешнего трения одностороннее прессование практически непригодно для получения прессовок с отношением высоты к диаметру более 2.

В дальнейшем были разработаны методы прямого получения изделий в одну технологическую стадию в результате сочетания СВС-процесса и последующего высокотемпературного сдвигового деформирования продуктов синтеза, а именно СВС-экструзии [23] и свободного СВС-сжатия [24, 25]. Применение этих методов позволяет избежать необходимости внешнего нагрева и длительной выдержки за счет использования внутренней энергии, выделяющейся в ходе химической реакции. Для СВС характерна высокая температура реакции (выше 2000 °С) [26], синтезируемые продукты находятся в пластичном состоянии. Таким образом, за счет приложения давления непосредственно после окончания химической реакции продукты синтеза могут быть скомпактированы до беспористого состояния и нужного размера. При свободном СВС-сжатии используется наиболее благоприятная схема напряженного состояния и сдвигового пластического деформирования материала, что способствует «залечиванию» макротрещин и пор в деформированном материале, дает возможность получать прессовки с отношением высоты к диаметру более 2 и использовать гидравлические прессы с малым усилием.

Цель настоящей работы — получение керамических пластин на основе Al_2O_3 - TiB_2 методом свободного СВС-сжатия, а также изучение их фазового состава, микроструктуры и свойств.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования является исходная порошковая система $3TiO_2 + 4Al + 2SiO_2 + 6B + x(Ti + 2B)$, где x — содержание от 0 до 30 мас. % (табл. 1). Синтез керамических композиционных материалов в указанной системе осуществляли в режиме СВС. Оксид титана восстанавливается алюминием с образованием оксида алюминия и свободного титана, который, взаи-

модействуя со свободным бором, образует диборид титана. Образовавшийся оксид алюминия взаимодействует с оксидом кремния с образованием муллита.

Керамические пластины получали методом свободного СВС-сжатия, масса исходных образцов составляла 100 г, давление прессования 60 МПа. В результате были получены керамические пластины размерами 90×40×7 мм.

Плотность полученных пластин измерялась гидростатическим методом. Испытания на жаростойкость проводили в высокотемпературной печи в воздушной среде в течение 10 ч при 900–1200 °С. Фазовый состав и микроструктуру изучали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная многокомпонентная система выбрана таким образом, чтобы в результате СВС получить керамический композиционный материал. В данном материале матрицей является Al_2O_3 , упрочненный частицами TiB_2 . Также в систему был введен SiO_2 в качестве огнеупорной составляющей, который с Al_2O_3 способен образовывать муллит.

При изменении соотношения исходных компонентов фазовый состав продуктов синтеза качественно не меняется, в результате СВС образовывались три фазы: Al_2O_3 , TiB_2 и муллит (рис. 1, табл. 2).

Из состава 1 (с наибольшим содержанием муллита), методом свободного СВС-сжатия получены керамические пластины (рис. 2). Фазовый состав полученных пластин совпадал с составом материала, синтезированного без приложения давления (см. рис. 1, состав 1).

Полученные пластины имеют композиционную структуру (рис. 3) — оксидную матрицу (спектры S_6 , S_6) с распределенными в ней частицами TiB_2 (спектры S_1 , S_2). В структуре материала также присутствуют пластинчатые частицы, соответствующие TiB , толщиной около 100 нм (рис. 4). Из-за их малого количества они не отображаются на РФА. Плотность полученных пластин составила 3,41 г/см³.

Высокотемпературные испытания полученных пластин показали, что в первый час термообработки наблюдается максимальная скорость прироста массы образцов при всех температурах (рис. 5, а). Далее, за счет образования плен-

Таблица 1. Соотношение исходных компонентов, мас. %

Состав	TiO ₂	Al	SiO ₂	B	Ti
1	45,0	20,3	22,5	12,2	–
2	40,5	18,3	20,2	14,1	6,9
3	36,0	16,2	18,0	16,0	13,8
4	31,5	14,2	15,8	17,8	20,7

Таблица 2. Соотношение фаз в синтезированных материалах, мас. %

Состав	Al ₂ O ₃	TiB ₂	Муллит
1	37,2	52,5	10,3
2	45,1	47,3	7,6
3	35,9	59,3	4,8
4	31,9	62,4	5,7

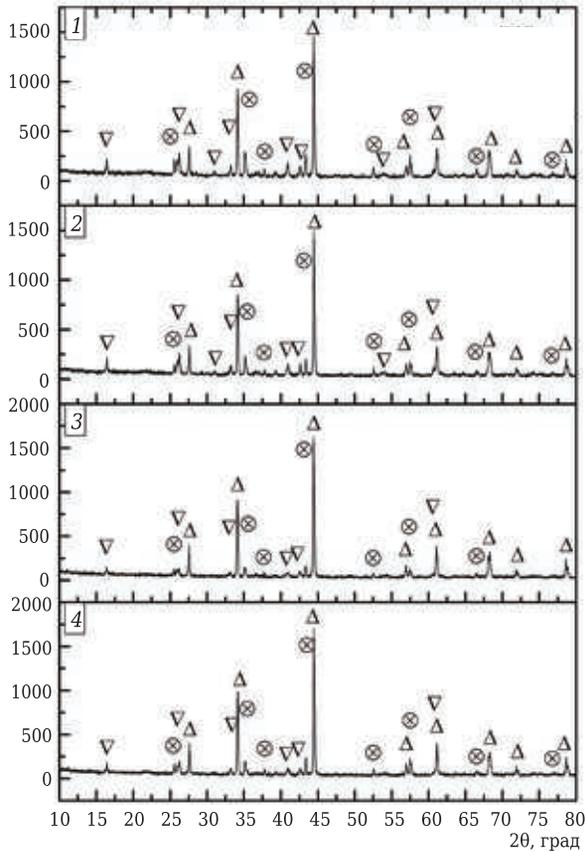
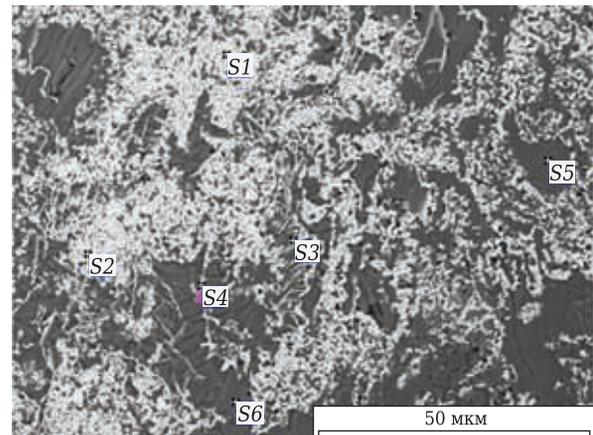
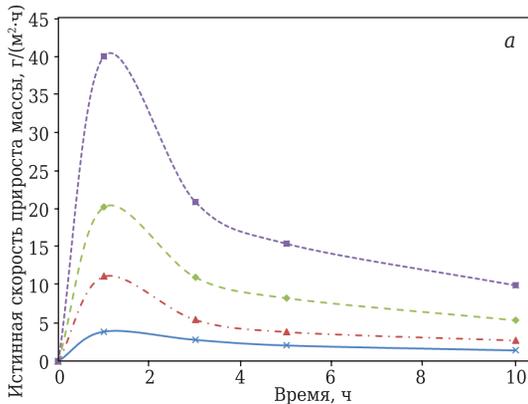


Рис. 1. Фазовый состав синтезированных материалов: 1 — без добавки (Ti + 2B); 2 — с добавкой 10 мас. % (Ti + 2B); 3 — с добавкой 20 мас. % (Ti + 2B); 4 — с добавкой 30 мас. % (Ti + 2B); Δ — TiB₂; ⊕ — Al₂O₃; ∇ — муллит



Рис. 2. Полученная пластина



Спектр	B	O	Al	Si	Ti	Fe
S1	10,90	—	—	6,88	78,78	3,43
S2	6,86	—	—	10,94	78,70	3,49
S3	10,01	31,25	14,69	15,97	28,08	—
S4	14,97	33,76	6,06	9,25	35,95	—
S5	—	54,70	35,83	9,47	—	—
S6	—	54,16	24,33	20,08	1,43	—

Рис. 3. Микроструктура полученных пластин

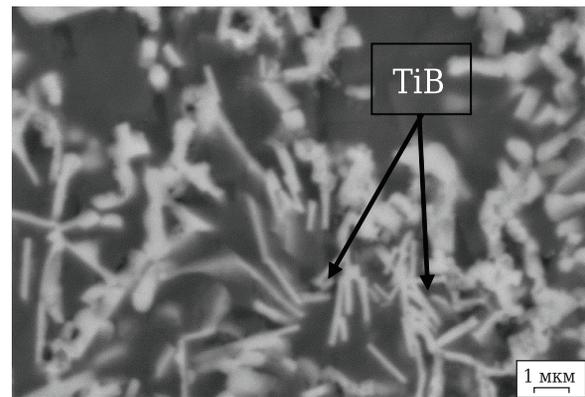


Рис. 4. Частицы TiB в структуре полученных пластин

ки на поверхности, скорость привеса снижается и постепенно выходит на плато. При температуре отжига 900 °C скорость прироста массы слабо меняется в ходе испытаний, в первый час ее величина составляет 3,9 г/(м²·ч), через 10 ч — 1,42 г/(м²·ч). При температуре отжига 1200 °C

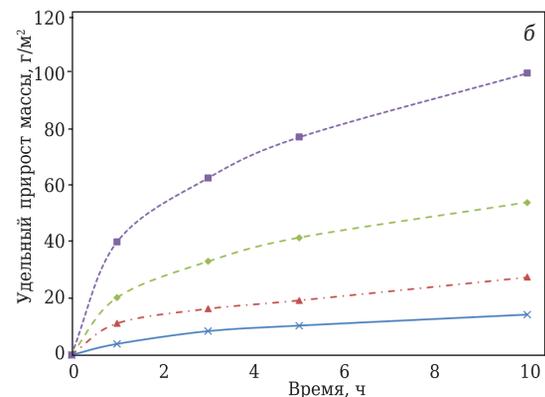


Рис. 5. Зависимости истинной скорости прироста массы (а) и удельного прироста массы (б) образцов от времени. Температура термообработки: × — 900 °C; ▲ — 1000 °C; ◆ — 1100 °C; ■ — 1200 °C

скорость прироста массы в первый час максимальная и достигает величины 40 г/(м²·ч), затем резко падает, и через 10 ч испытаний ее величина становится 10 г/(м²·ч). При 900 °С за 10 ч величина удельного прироста массы составила 14 г/м² (рис. 5, б). При дальнейшем повышении температуры отжига величина прироста массы плавно возрастает, а при достижении 1200 °С резко возрастает до 100 г/м². В работе [27] показано, что керамический композиционный материал состава Al₂O₃-TiB₂, полученный в результате сочетания СВС-процессов и динамического компактирования, в ходе отжига при 900 °С в течение 5 ч имел прирост массы около 8 %. Образцы, полученные в настоящей работе при той же температуре отжига в течение 10 ч, имели значительно меньший прирост (0,35 %), что указывает на их преимущества по сравнению с материалами, полученными СВС-компактированием.

Библиографический список

1. **Poirier, J.** New advances in the laboratory characterization of refractories: testing and modelling / J. Poirier, E. Blond, E. de Bilbao [et al.] // Metallurgical Research & Technology. — 2017. — Vol. 114, № 6. — P. 1–16.
2. **Poirier, J.** A review: influence of refractories on steel quality / J. Poirier // Metallurgical Research & Technology. — 2015. — Vol. 112, № 4. — Article № 410.
3. **Ерохин, В. В.** Изготовление режущих пластин из минералокерамики на основе нанодисперсных порошков / В. В. Ерохин // Научно-технический вестник Брянского государственного университета. — 2016. — № 4. — С. 27–32.
4. **Torosyan, K. S.** Reactive, nonreactive, and flash spark plasma sintering of Al₂O₃/SiC composites — A comparative study / K. S. Torosyan, A. S. Sedegov, K. V. Kuskov [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 103, № 1. — P. 520–530.
5. **Yang, P.** Mechanism of self-propagating high-temperature synthesis of AlB₂-Al₂O₃ composite powders / P. Yang, G. Q. Xiao, D. H. Ding [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 46–54.
6. **Ян, П.** Механизм самораспространяющегося высокотемпературного синтеза композитных AlB₂-Al₂O₃ порошков / П. Ян, Г. Сяо, Д. Дин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 27–36.
7. **Abyzov, A. M.** Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al₂O₃ and commercial production of dispersed Al₂O₃ / A. M. Abyzov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 1. — P. 24–32.
8. **Абызов, А. М.** Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (обзор). Часть 1. Свойства Al₂O₃ и промышленное производство дисперсного Al₂O₃ / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 1. — С. 16–23.
9. **Panasyuk, G. P.** A new method for synthesis of fine crystalline magnesium aluminate spinel / G. P. Panasyuk, I. V. Kozerozhets, M. N. Danchevskaya [et al.] // Doklady Chemistry. — 2019. — Vol. 487. — P. 218–220.
10. **Panasyuk, G. P.** Preparation of fine-grained corundum powders with given properties: crystal size and habit control / G. P. Panasyuk, L. A. Azarova, V. N. Belan [et al.]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методом свободного СВС-сжатия в условиях горения и высокотемпературного сдвигового деформирования получены керамические пластины на основе Al₂O₃-TiB₂ размерами 90×40×7 мм и плотностью 3,41 г/см³, которые имеют композиционную структуру в виде матрицы на основе Al₂O₃ с распределенными в ней частицами TiB₂. В структуре полученных пластин также наблюдали вискеры TiB толщиной около 100 нм;

В результате высокотемпературных испытаний полученных пластин показано, что в первые часы термообработки наблюдается максимальная скорость прироста массы образцов, которая после первого часа снижается и постепенно выходит на плато. Полученные образцы имеют прирост массы 0,35 %, что свидетельствует о перспективности их применения при высоких температурах.

11. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2018. — Vol. 52, № 5. — P. 879–886.
12. **Abyzov, A. M.** Research on the development of high-quality aluminum oxide ceramic (review). Part 1. Sintering with additives, reactive sintering, production of reinforced composites / A. M. Abyzov // Glass and Ceramics. — 2018. — Vol. 75, № 7/8. — P. 293–302.
13. **Shen, Z. J.** Spark plasma sintering of alumina / Z. J. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85, № 8. — P. 1921–1927.
14. **Tai, Q.** Review: High temperature deformation of Al₂O₃-based ceramic particle or whisker composites / Q. Tai, A. Mocellin // Ceram. Int. — 1999. — Vol. 25, № 5. — P. 395–408.
15. **Galusek, D.** Alumina matrix composites with non-oxide nanoparticle addition and enhanced functionalities / D. Galusek, D. Galuskova // Nanomaterials. — 2015. — Vol. 5, № 1. — P. 115–143.
16. **Li, M. S.** Crack-healing behavior of Al₂O₃-TiB₂-TiSi₂ ceramic material / M. S. Li, C. Z. Huang, B. Zhao [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 2. — P. 2132–2137.
17. **Li, M. S.** Mechanical properties and microstructure of Al₂O₃-TiB₂-TiSi₂ ceramic tool material / M. S. Li, C. Z. Huang, B. Zhao [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 16. — P. 14192–14199.
18. **Shi, S. F.** Ti and TiC co-toughened Al₂O₃ composites by in-situ synthesis from reaction of Ti and MWCNT / S. F. Shi, T. Sekino, S. H. Cho [et al.] // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. — 2020. — Vol. 777. — Article № 139066.
19. **Klimczyk, P.** Phase stability and mechanical properties of Al₂O₃-c-BN composites prepared via spark plasma sintering / P. Klimczyk, P. Wyzga, J. Cyboron [et al.] // Diamond and Related Materials. — 2020. — Vol. 104. — Article № 107762.
20. **Schneider, H.** Structure and properties of mullite — A review / H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 2. — P. 329–344.
21. **Shaikh, N.** Self-propagating high-temperature synthesized ceramic materials for oil and gas wells:

- application and the challenges / *N. Shaikh, K. Patel, S. Pandian* [et al.] // *Arabian Journal of Geosciences*. — 2019. — Vol. 12, № 17. — Article № 538.
19. **Гао, Н. Д.** Manufacture and characteristics of Al_2O_3 composite coating on steel substrate by SHS process / *H. D. Gao, Z. H. Wang, J. Shao* // *Rare Metals*. — 2019. — Vol. 38, № 7. — P. 704–712.
20. **Рогачев, А. С.** Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / *А. С. Рогачев, А. С. Мукасян*. — М. : Физматлит, 2012. — 400 с.
21. **Кванин, В. Л.** Получение крупногабаритных твердосплавных изделий — одно из технологических направлений, использующих процесс СВС / *В. Л. Кванин, Н. Т. Балухина* // *Известия вузов. Цветная металлургия*. — 2006. — № 5. — С. 50–61.
22. **Амосов, А. П.** Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / *А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов*. — М. : Машиностроение, 2007. — 567 с.
23. **Pazniak, A.** Dense Ti_3AlC_2 based materials obtained by SHS-extrusion and compression methods / *A. Pazniak, P. Bazhin, I. Shchetinin* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2019. — Vol. 45, № 2. — P. 2020–2027.
24. **Stolin, A. M.** Free SHS-compression method for producing large-sized plates from ceramic materials / *A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov* [et al.] // *Refract. Ind. Ceram.* — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 261–263.
- Столин, А. М.** Метод свободного СВС-сжатия для получения крупногабаритных плит из керамических материалов / *А. М. Столин, П. М. Бажин, А. С. Константинов* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2019. — № 5. — С. 100–103.
25. **Stolin, A. M.** Production of large compact plates from ceramic powder materials by free SHS compaction / *A. M. Stolin, P. M. Bazhin, A. S. Konstantinov* [et al.] // *Doklady Chemistry*. — Vol. 480. — P. 136–138.
26. **Aulchenko, V. M.** Investigations of fast processes by X-ray diffraction methods at the Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center / *V. M. Aulchenko, V. V. Zhulanov, G. N. Kulipanov* [et al.] // *Physics-Uspekhi*. — 2018. — Vol. 61, № 6. — P. 515–530.
27. **Mishra, S. K.** Alumina-titanium diboride in situ composite by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) dynamic compaction: effect of compaction pressure during synthesis / *S. K. Mishra, V. Gokuul, S. Paswan* // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2014. — Vol. 43. — P. 19–24. ■

Получено 22.01.21

© А. П. Чижиков,

А. С. Константинов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

35th Assembly
AMC
Advanced Materials Congress

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

JOIN US IN THE
CITY OF NOBEL
STOCKHOLM, SWEDEN

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

УДК 669.713.7:621.3.036.5]:658.583

ВЫБОР И РАЗРАБОТКА КЛАДОЧНОГО СОСТАВА ДЛЯ МОНТАЖА И РЕМОНТА ФУТЕРОВКИ МАГНИЕВОГО ДИАФРАГМЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ИЗ КАЛИЕВОГО ФТОРФЛОГОПИТА

Эффективность огнеупорных изделий из новых усовершенствованных огнеупорных материалов достигается в том случае, если при их монтаже и ремонте используется кладочный состав, свойства которого обеспечивают аналогичный уровень термостойкости в агрессивной среде электролизера, что и материал изделий. В статье установлен оптимальный компонентный состав кладочной смеси для монтажа футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита. Доказано, что показателем, позволяющим характеризовать пригодность кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из калиевого фторфлогопита, является отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе.

Ключевые слова: тугоплавкий силикат, электролиз, фторфлогопит, кладочный состав.

ВВЕДЕНИЕ

Электrolитический способ производства цветных металлов является наиболее распространенным в мире, по различным оценкам, на его долю приходится до 47 % всех производимых цветных металлов. Electroлитический способ производства является основным способом получения магния в России, США и других странах. Объем мирового потребления магния в форме различных легких магниевых сплавов возрастает на 5–10 %/год начиная с 2005 г., данная тенденция является устойчивой и сохраняется на настоящее время. В отрасли производства первичного магния существует глобальная конкуренция. Лидирующее положение по производству магния занимает Китай, однако в данной стране в силу особенностей сырьевой базы основным способом производства магния является процесс Пиджена, заключающийся в восстановлении доломита ферросилицием (данный процесс менее технологичный и ресурсоемкий и, как следствие, менее затратный). В таких экономических условиях конкурентоспособность электролитического способа производства магния, являющегося основным для России, может

быть обеспечена путем снижения эксплуатационных затрат. Исследования показывают, что повышение рабочей силы тока диафрагменного магниевого электролизера позволит снизить себестоимость первичного магния на 8–9 % [1]. Однако увеличение силы тока сопряжено с повышением температуры процесса и сокращением срока службы электролизера за счет ускоренного износа футеровки. Следовательно, интенсификация электролизного процесса экономически выгодна при условии увеличенной работоспособности футеровки.

В работах авторов [2–4] рассматривается возможность повышения работоспособности магниевых диафрагменных электролизеров за счет использования огнеупорных изделий из калиевого фторфлогопита. Он представляет собой продукт переплавки безжелезистого оксидного сырья с кремнефтористым калием, по структуре является слюдокристаллическим материалом, состоит из трех структурных составляющих: калиевого фторфлогопита (80–90 %), аксессуарных элементов (5–10 %) и стеклофазы (2–8 %).

Аналитические и экспериментальные исследования в производственных условиях доказывают, что изделия из фторфлогопита способны поддерживать работоспособность электролизера дольше, чем изделия из традиционных огнеупоров, на 35–40 %. Огнеупорные изделия из калиевого фторфлогопита выдерживают эксплуатационные нагрузки в рабочей среде магниевого электролизера в течение 30 мес без



А. М. Игнатова
E-mail: iamptstu@gmail.com

утраты основных характеристик. Работоспособность калиевого фторфлогопита обеспечивается следующими характеристиками:

- общая пористость в среднем 9,8 %, при этом доля замкнутых пор составляет не менее 77 % от общего объема пор, это обеспечивает низкий уровень пропитки изделий электролитом, что предохраняет их от растрескивания в процессе эксплуатации;
- склонность к пропитке электролитом при 750 °С составляет от 1,1 до 1,5 %;
- теплопроводность в интервале 200–900 °С составляет 1,35–1,88, Вт/(м·°С), при этом выдержка в натриево-калиевом электролите при 750 °С в течение 20 ч незначительно влияет на этот показатель;
- удельное сопротивление в интервале 20–750 °С составляет 3100–0,01 МОм·м.

Указанная эффективность изделий из калиевого фторфлогопита достигается в том случае, если при монтаже и ремонте футеровки электролизеров свойства кладочного состава обеспечивают аналогичный уровень термостойкости в агрессивной среде электролизера, что и материал изделий. Актуальной задачей является поиск кладочного состава, обеспечивающего эффективность работы изделий из калиевого фторфлогопита.

Цель настоящего исследования — выбор и разработка кладочного состава для монтажа и ремонта футеровки магниевого диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выбор огнеупорного компонента кладочной смеси проводят исходя из того, что он должен максимально соответствовать материалу футеровки по показателям термического расширения, для того чтобы в процессе эксплуатации не происходило отслаивание материала кладочных швов от изделий. В ряде разработок [5] указано, что эффективно вводить в состав кла-

дочных смесей огнеупорный материал самих изделий. Опираясь на эти исследования были составлены экспериментальные композиции составов кладочных смесей с содержанием дисперсного фторфлогопита в количестве 5–40 % (дисперсность 0,15–0,25 мм). В качестве связующего для приготовления кладочной массы магниевого электролизера использовали жидкое стекло плотностью 1,4–1,5 г/см³. Для того чтобы сравнить основные эксплуатационные характеристики экспериментальных составов с традиционными, в исследовании рассматривается также состав без дисперсного фторфлогопита. В табл. 1 представлен состав экспериментальных кладочных смесей. В табл. 2 представлен химический состав сложных компонентов кладочных смесей.

На основе представленных смесей были изготовлены кладочные растворы. В качестве растворителя использовали водную глиняную суспензию, с содержанием глинистого компонента в пересчете на сухое вещество в количестве 8–10 %, температура воды при приготовлении суспензии составила 45 °С [6]. Для регулирования консистенции в качестве загустителя в смесь добавляли ортофосфорную кислоту в количестве до 3 мас. %.

Из кладочных растворов были изготовлены образцы кубической формы с ребром 20 мм для определения термоставоустойчивости и предела прочности при сжатии.

Кладочные растворы были использованы для соединения образцов из калиевого фторфлогопита. Использовали образцы в форме плашки размерами 20×40×60 мм, толщина швов соединения составила (2±0,3) мм. Для оценки образцов устанавливали только показатель термоставоустойчивости.

Так как кладочные смеси используют также для ремонтных работ, были проведены испытания по определению возможности использования кладочных растворов в качестве замазочного материала для корректирования дефектов

Таблица 1. Состав экспериментальных кладочных смесей

Компонент	Содержание, мас. %					
	состав 1	состав 2	состав 3	состав 4	состав 5	состав 6
Кислотоупорный порошок	65	60	45	40	30	25
Хризотилловый асбест	2	2	2	2	2	2
Жидкое стекло	30	30	30	30	30	30
Кремнефтористый натрий Na ₂ [SiF ₆]	3	3	3	3	3	3
Фторфлогопит дисперсностью 0,15 мм	0	5	20	25	25	40

Таблица 2. Химический состав сложных компонентов экспериментальных кладочных смесей

Компонент	Содержание, мас. %										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	F	S	P ₂ O ₅
Кислотоупорный порошок	55–67	1–2	10–18	15–22	2–3	1–3	6–12	10–17	0	0	0
Фторфлогопит	39–42	0,04–0,06	9,00–9,70	0,05–0,15	0,04–0,47	7,20–8,90	0,80–3,20	27,2–29,2	9,35–11,67	не более 0,01	не более 0,01

футеровки. Данные испытания проводили на образцах цилиндрической формы диаметром 50 и высотой 100 мм, получаемых литьем в графитовые формы. В цилиндрических образцах образовавшиеся усадочные раковины были расширены до диаметра 30 и глубины 50 мм. Такие искусственные дефекты заполняли массой на основе экспериментальных составов. После высушивания устанавливали терморасплавостойчивость образцов, заполненных кладочными массами.

Для каждого испытания было изготовлено по 10 комплектов образцов. Все образцы растворов, соединений и коррекции дефектов перед испытаниями были высушены при 105 °С в течение 7 ч.

Испытания по определению терморасплавостойчивости [7] проводили по следующей методике: образцы погружали в расплав рабочего электролита (660 °С) на 30 мин, затем они 30 мин находились на воздухе (20±5 °С). После каждой теплосмены проводили осмотр состояния образцов. Состав электролита, мас. %: MgCl₂ 10–12, KCl 44–50, NaCl 40–45, CaF₂ 3–4, MgO 0,05–0,1. При оценке терморасплавостойчивости экспериментальных составов в качестве материала замазки отдельно фиксировали количество теплосмен до начала разрушения, отслоения замазки и другие изменения. Определение предела прочности при сжатии кладочного шва выполняли в соответствии с ГОСТ 21436–2004.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены результаты испытаний по определению свойств кладочных масс на основе экспериментальных составов кладочных смесей и соединений, полученных с их помощью. Для того чтобы охарактеризовать компонентный состав кладочных смесей в совокупности использовали отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала *S*.

Терморасплавостойчивость кладочных масс и соединений на их основе практически не отличается по значениям. При визуальном осмотре образцов соединений после разрушения установлено, что трещины расположены в материале шва (рис. 1).

Установлено, что цилиндрические образцы с помещенной во внутреннюю полость кладочной смесью в процессе испытаний по мере увеличения количества теплосмен претерпевали последовательные изменения. Эти изменения могут рассматриваться как стадии разрушения, было выявлено пять характерных стадий: вспучивание, выкрашивание, трещиноватость, сколообразование и непосредственно разрушение (рис. 2).

Количество теплосмен, соответствующее началу той или иной стадии разрушения в соответствии с отношением массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала, представлено в табл. 4.

На рис. 3, *a* показана зависимость, характеризующая связь величины предела прочности материала кладочного состава при сжатии и отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.



Рис. 1. Образцы соединений изделий из калиевого фторфлогопита после испытаний на терморасплавостойчивость

Таблица 3. Свойства кладочных масс на основе экспериментальных составов

Показатель	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Предел прочности при сжатии, МПа	6,8±0,2	8,9±0,3	10,5±0,2	15,7±0,1	19,8±0,3	16,7±0,3
Терморасплавостойчивость масс, теплосмены	5±0,3	7±0,4	8±0,2	14±0,1	16±0,1	15±0,1
Терморасплавостойчивость соединений, теплосмены	5±0,4	7±0,6	8±0,4	14±0,5	15±0,4	14±0,1
<i>S</i>	0,03	0,08	0,29	0,38	0,61	0,75

Таблица 4. Количество теплосмен, соответствующее стадиям разрушения

Стадия разрушения	Количество теплосмен при значении <i>S</i>					
	0,03	0,08	0,29	0,38	0,61	0,75
Вспучивание	2	5	7	7	7	6
Выкрашивание	8	10	11	11	11	10
Трещиноватость	12	14	15	15	15	14
Сколообразование	14	18	20	20	20	19
Разрушение	21	28	31	40	40	35



Рис. 2. Внешний вид цилиндрических образцов с наполнением из кладочной смеси на разных стадиях повреждения: *а* — вспучивание; *б* — выкрашивание; *в* — трещиноватость; *г* — сколообразование; *д* — разрушение

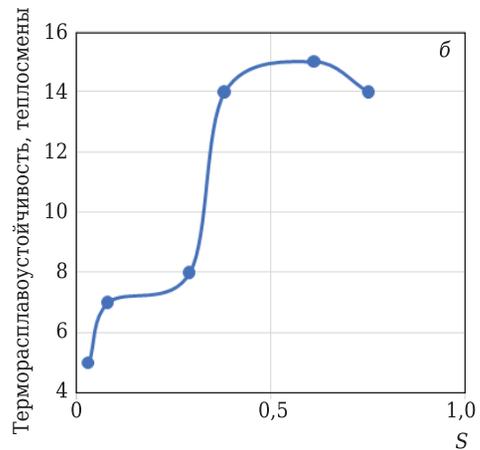
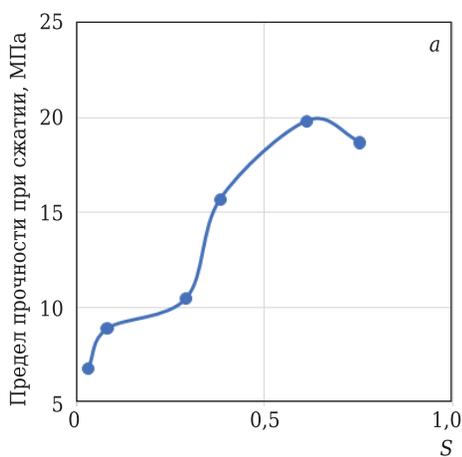


Рис. 3. Зависимости, характеризующие связь отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала в составе кладочной смеси с основными эксплуатационными характеристиками: *а* — предел прочности при сжатии; *б* — терморасплавоустойчивость

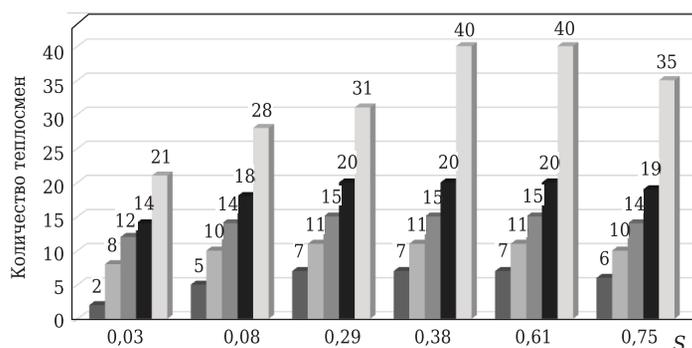


Рис. 4. Динамика разрушения образцов калиевого фторфлогопита, заполненных кладочной смесью: ■ — вспучивание; ■ — выкрашивание; ■ — трещиноватость; ■ — сколообразование; ■ — разрушение

На рис. 3, б показана зависимость, характеризующая связь величины терморасплавоустойчивости составов и соединений на их основе и отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.

На рис. 4 показана динамика разрушения образцов изделий, заполненных кладочной смесью, в зависимости от величины отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала.

Наилучшие показатели эксплуатационных характеристик соответствуют составу с содержанием фторфлогопита дисперсностью 0,15–0,25 мм в количестве 35 %. При этом все составы кладочных смесей с содержанием мелкодисперсного фторфлогопита обладают эксплуатационными характеристиками, превосходящими показатели материала на основе кислотоупорного порошка. Зависимость преде-

ла прочности при сжатии кладочного состава от отношения массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала указывает, что при увеличении показателя отношения свыше 0,6 рост сменяется выраженным плато с тенденцией к снижению (см. рис. 3, б).

Наилучшие показатели при оценке динамики разрушения образцов калиевого фторфлогопита, заполненных кладочными массами на основе экспериментальных составов, прослеживаются у составов 4 и 5 с содержанием фторфлогопита дисперсностью 0,15–0,25 мм в количестве 25–35 % и отношением массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе материала в диапазоне 0,4–0,6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен оптимальный компонентный состав кладочной смеси для монтажа футеровки магниевый диафрагменного электролизера из калиевого фторфлогопита, мас. %: кислотоупорный порошок 30, жидкое стекло плотностью 1,4–1,5 г/см³ 30, хризотилловый асбест 2, кремнефтористый натрий 3, фторфлогопит дисперсностью 0,15–0,25 мм 35. Показателем, позволяющим характеризовать пригодность кладочных смесей для монтажа и ремонта изделий из калиевого фторфлогопита, является отношение массовой доли фторсодержащих компонентов к остальной массе; его оптимальное значение составляет 0,6.

Библиографический список

1. **Татакин, А. Н.** Электролитическое получение магния на графитовом катоде / А. Н. Татакин, В. Н. Бойцева, Ю. В. Борисоглебский [и др.] // Цветные металлы. — 2001. — № 3. — С. 63, 64.
2. **Игнатов, М. Н.** Исследование анизотропии фторфлогопита методами матричного и динамического наноиндентирования / М. Н. Игнатов, А. М. Игнатова, М. В. Юдин [и др.] // Комплексное изучение и оценка месторождений твердых полезных ископаемых. — 2011. — С. 55, 56.
3. **Игнатова, А. М.** Исследование стойкости огнеупорных материалов к пропитке в хлоридных расплавах / А. М. Игнатова, М. В. Юдин // Химия. Экология. Урбанистика. — 2019. — Т. 2. — С. 303–306.
4. **Игнатова, А. М.** Исследование терморасплавоустойчивости литого слюдокристаллического материала фторфлогопитового типа / А. М. Игнатова, М. В. Юдин // Химия. Экология. Урбанистика. — 2019. — Т. 2. — С. 307–311.
5. **Игнатова, А. М.** Характеристика микроструктуры и пористости синтетических минеральных сплавов

на примере рентгеновской микротомографии фторфлогопита / А. М. Игнатова, М. Н. Игнатов, Д. В. Корост [и др.] // Вестник Пермского университета. Геология. — 2013. — Т. 19, № 2. — С. 56–64.

6. **Завёрткин А. С.** Разработка состава футеровки индукционных печей из первоуральского кварцита и практика его применения / А. С. Завёрткин // Труды Кольского научного центра РАН. — 2015. — № 5, Т. 31. — С. 112–119.
7. **Квон, С. С.** Выбор глинистой связки огнеупорной массы для футеровки разливочных ковшей / С. С. Квон, В. Ю. Куликов, А. М. Достаева [и др.] // Вестник ИрГТУ. — 2018. — Т. 139, № 8. — С. 131–142.
8. **Патрин Р. К.** Повышение эффективности ресурсосбережения при производстве алюминия электролизом на основе использования футеровочных материалов катода : дис. ... канд. техн. наук. СПб, 2015. — 127 с. ■

Получено 04.12.20
© А. М. Игнатова, М. В. Юдин, 2020 г.

**Б. Б. Хайдаров¹, Д. С. Суворов¹, Д. В. Лысов¹, Г. Г. Лучникова¹,
М. Э. Дружинина¹, К. Т. Н. Д. В. Кузнецов¹, К. Т. Н. А. В. Бычков³,
Д. Т. Н. И. Н Бурмистров² (✉), С. Л. Мамулат⁴**

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

² ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

⁴ ФАУ «РОСДОРНИИ», Москва, Россия

УДК 691.54:66.063.8.086.4

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ШЛАК–ЦЕМЕНТ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВИХРЕВОЙ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ГОМОГЕНИЗАЦИИ

Из гранулированных доменных шлаков и портландцемента М500 с применением вихревой электромагнитной гомогенизации получены образцы минерального гидравлического вяжущего и искусственного камня на его основе. Исследованы физико-химические характеристики минеральных порошков: фазовый и химический состав, удельная поверхность, гранулометрический состав, механические свойства искусственного камня на основе вяжущих системы шлак–цемент. Показано, что при введении в состав разрабатываемых материалов от 10 до 50 мас. % портландцемента предел прочности при сжатии образцов варьируется от 50 до 90 МПа, плотность — от 2,1 до 2,5 г/см³. Данные материалы имеют низкую стоимость за счет использования доменного шлака в качестве сырья, а также благодаря применению энергоэффективной методики помола.

Ключевые слова: доменный гранулированный шлак, цемент, гидравлические вяжущие материалы, вихревая электромагнитная гомогенизация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в качестве сырья для получения минеральных вяжущих веществ и строительных изделий используют природные и техногенные материалы различного происхождения, в основном крупнотоннажные отходы металлургического и горнопромышленного комплекса. Наиболее перспективным источником сырья для минеральных вяжущих в строительной индустрии являются металлургические высокоосновные шлаки, в частности гранулированный доменный шлак [1–4].

Применению доменных гранулированных шлаков в составе минеральных вяжущих и бетонов посвящено большое количество исследовательских работ [5–9]. Наиболее простым путем создания строительных материалов на основе

металлургических шлаков является предварительный помол и введение с щелочной добавкой для повышения гидравлической активности материала [10–14]. Данный способ позволяет получать бесцементные минеральные вяжущие с прочностными свойствами, соответствующими маркам портландцементов М500–М800. Однако появление дополнительной стадии, заключающейся в приготовлении щелочного раствора, вводимого в состав материала для обеспечения требуемой гидравлической активности, не позволяет широко использовать данный тип вяжущих. Анализ состава основных гранулированных доменных шлаков показывает, что при достижении достаточно высокой степени дисперсности они сами могут обеспечивать добавочную гидратационную активность при совмещении с водой и не требуют щелочных добавок. Одним из перспективных методов помола, обеспечивающих высокую степень механоактивации и тонкий помол, является использование аппарата вихревого слоя (АВС).

Цель настоящей работы — исследование перспектив создания эффективного минераль-



И. Н. Бурмистров
E-mail: burmistrov.in@misis.ru

ного вяжущего в процессе совместного помола портландцемента и доменного гранулированного шлака с применением вихревой электромагнитной гомогенизации. Главной задачей данного исследования является получение минеральных вяжущих с характеристиками, не уступающими рыночным аналогам цементов.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для получения исследуемых образцов использованы доменные гранулированные шлаки предприятий ПАО «Северсталь» (г. Череповец, Россия) и ПАО НЛМК (г. Липецк, Россия), а также портландцемент Евроцемент М500 Д0. Сравнительные химических составов двух шлаков и типовой состав цементного клинкера показан в табл. 1.

Качественно составы шлаков близки к составу цементного клинкера, однако отмечаются различия в количественном соотношении CaO и SiO₂.

Таблица 1. Сравнение химических составов применяемых шлаков и цементного клинкера

Компонент	Содержание, мас. %		
	в гранулированном шлаке ПАО «Северсталь»	в гранулированном шлаке ПАО НЛМК	в цементном клинкере
SiO ₂	37,3	28,8	20–23
Al ₂ O ₃	10,3	6,0	4–7
Fe ₂ O ₃	0,1	0,4	1–4
CaO	37,4	52,1	60–75
MgO	12,3	7,6	2–4
Другое	2,6	5,1	1–13

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод вихревой электромагнитной гомогенизации

Одной из наиболее важных проблем при рассмотрении возможности применения отходов металлургического комплекса в качестве источника сырья для получения минеральных вяжущих материалов является выбор оптимального метода помола и гомогенизации. Важным фактором яв-

ляется энергоэффективность выбранного метода, а также временные затраты на получение конечного материала. Современные технологии предполагают применение барабанных и планетарных мельниц, основным недостатком которых является высокое энергопотребление и значительное время для получения требуемой дисперсности материала. В данной работе в качестве альтернативы предложено использование вихревой электромагнитной гомогенизации, что обусловлено высоким КПД данного устройства, а также возможностью одновременного проведения помола и смешения материала за короткое время.

Вихревой электромагнитный гомогенизатор (ВЭГ) — прибор, состоящий из электромагнитного индуктора с полым реакционным пространством, помещенного в корпус, непрерывно продуваемый воздушной турбиной для охлаждения. Создаваемое индуктором электромагнитное поле высокой мощности заставляет двигаться размольные тела в виде стержней из ферромагнитного материала. Удельная мощность, подводимая к единице объема, составляет до 103 кВт/м³.

Для процесса помола и гомогенизации компонентов использовали вихревой электромагнитный гомогенизатор ВЭГ-80 (г. Новочеркасск, НПП «Интор») со стальным реактором вместимостью 0,07 л (рис. 1), и ферромагнитные стержни из подшипниковой стали диаметром 2 мм и длиной 20 мм.

Методика приготовления образцов

Минеральное гидравлическое вяжущее на основе гранулированного доменного шлака и портландцемента получено при совместной обработке компонентов в ВЭГ-80. Получены образцы с содержанием портландцемента 10, 20, 30, 40 и 50 мас. %. Режим работы прибора подразумевал подготовку исходной шихты, состоящей из требуемого количества шлака и портландцемента общей массой 100 г, которую помещали в реактор ВЭГ-80 со стержнями, масса которых составляла 250 г. Время обработки, обеспечивающее

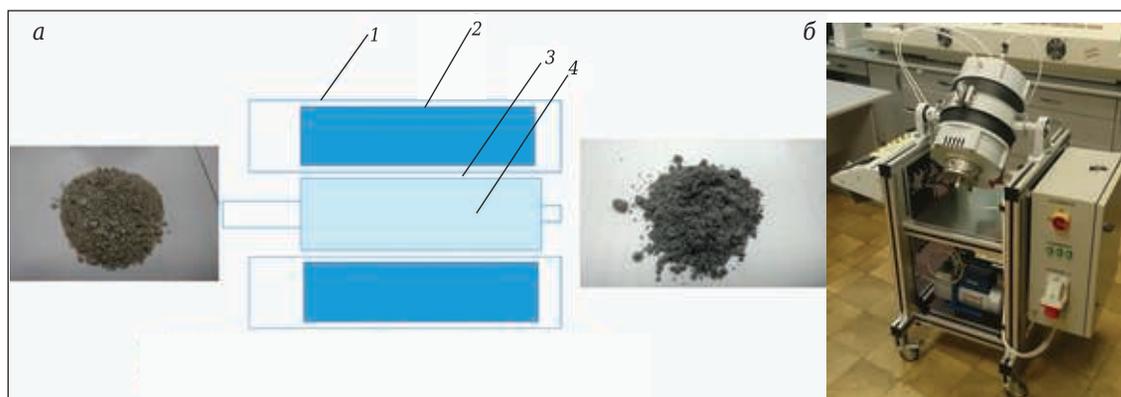


Рис. 1. Схема (а) и внешний вид аппарата вихревого слоя ВЭГ-80 (б): 1 — корпус; 2 — индуктор; 3 — реактор; 4 — рабочее пространство

помол гранулированного шлака и гомогенизацию с портландцементом, составляло 3 мин.

Для изготовления образцов искусственного камня полученные образцы минерального вяжущего затворялись водой, количество воды составляло 25–27 мл на 100 г смеси, что обеспечивает достижение требуемой для заполнения форм густоты. Далее затворенное вяжущее укладывали в предварительно смазанные маслом металлические формы, распалубку производили через 1 сут. Извлеченные образцы помещали в климатическую камеру, внутри которой поддерживалась температура $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$ и влажность $(95 \pm 5)\%$, на 28 и 180 сут.

Исследование свойств полученных образцов

Удельную поверхность полученных минеральных вяжущих измеряли методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) на установке NOVA 1200e. Исследуемые пробы предварительно дегазировали для удаления адсорбированных паров и газов при 200°C в течение 2 ч.

Структуру полученных минеральных вяжущих исследовали методом электронной сканирующей микроскопии на приборе Tescan Vega 3.

Качественный анализ фазового состава исходных шлаков и полученных образцов искусственного камня проводили с применением настольного рентгеновского дифрактометра «Дифрей 401». Перед проведением исследования образцы переводили в порошкообразное состояние.

Определение гранулометрического состава минеральных гидравлических вяжущих проводили на приборе FRITSCHE Analysette 22 NanoТес. Исследуемую порошковую пробу объемом 1 см^3 предварительно диспергировали в 150 мл воды

с применением ультразвуковой обработки для разделения агрегированных частиц и равномерного распределения пробы в объеме. Мощность ультразвуковой обработки составляла 200 Вт, продолжительность 10 с.

Предел прочности при сжатии образцов искусственных камней измеряли на гидравлическом прессе ПГМ-100МГ4. Скорость перемещения нижнего пуансона составляла 1 мм/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования фазового состава доменных шлаков (рис. 2) показало наличие стеклофазы в обоих типах рассматриваемых образцов. Кроме того, было установлено наличие фазы мервинита в шлаке ПАО НЛМК.

Образцы полученных минеральных вяжущих на основе шлаков двух типов с добавлением разного количества портландцемента состоят из частиц неправильной осколочной формы, размер которых варьируется от единиц до десятков микрометров (рис. 3).

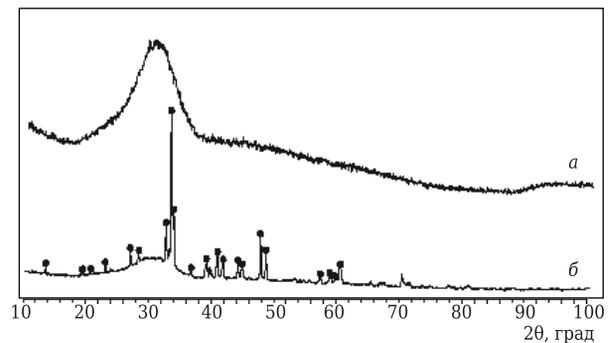


Рис. 2. Дифрактограммы шлаков ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б): ● — мервинит $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$

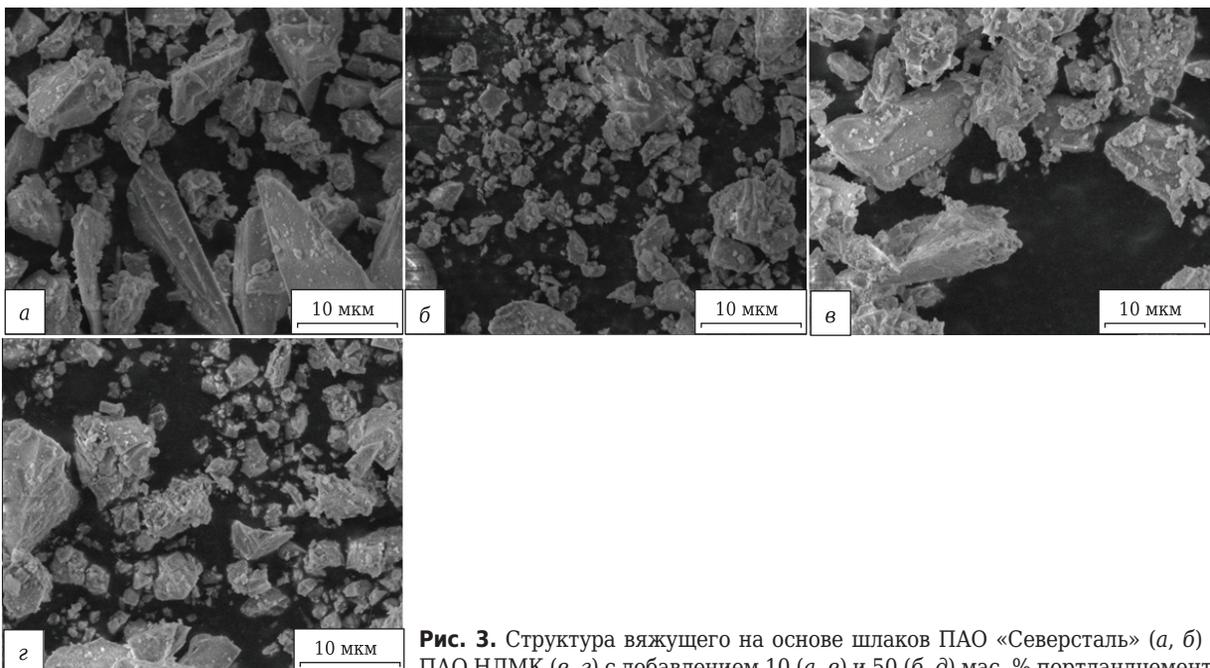


Рис. 3. Структура вяжущего на основе шлаков ПАО «Северсталь» (а, б) и ПАО НЛМК (в, г) с добавлением 10 (а, в) и 50 (б, г) мас. % портландцемента

При исследовании гранулометрического состава изготовленных с применением методики АВС минеральных вяжущих (табл. 2) установ-

Таблица 2. Средний размер частиц минерального вяжущего с различной долей портландцемента М500 и удельная поверхность образцов

Состав образца	Количество портландцемента М500, мас. %	Средний размер частиц вяжущего, мкм	$S_{уд}$, м ² /г
Шлак:			
ПАО «Северсталь»	0	18,4	2,134
	10	30,1	1,678
	20	29,6	1,578
	30	17,8	1,470
	40	17,2	1,371
ПАО НЛМК	0	15,3	2,567
	10	32,1	2,239
	20	20,1	2,181
	30	15,5	1,938
	40	15,2	1,872
Цемент	50	14,8	1,858
	100	16,6	1,786

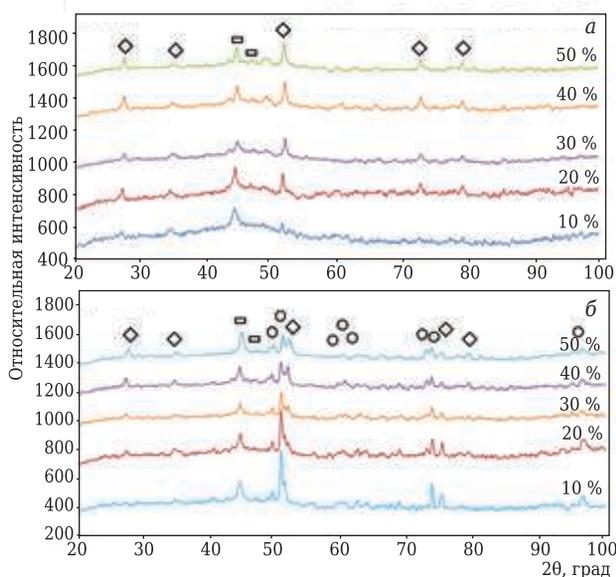


Рис. 4. Дифрактограммы искусственных камней на основе шлака ПАО «Северсталь» (а) и ПАО НЛМК (б): □ — C-S-H (I); ○ — Ca₃Mg(SiO₄)₃; ◇ — Ca(OH)₂. Содержание портландцемента указано на кривых

лено, что с увеличением доли портландцемента в составе образцов средний размер частиц уменьшается, что может быть обусловлено процессом домолла портландцемента в ходе гомогенизации. Полученные значения средних размеров частиц и динамика их изменения имеют схожий характер для двух типов рассматриваемых шлаков.

При повышении доли портландцемента значение удельной поверхности уменьшается, это обусловлено уменьшением доли шлака в конечном составе образца. Образцы на основе гранулированного шлака ПАО НЛМК имеют более высокие значения по сравнению с пробами на основе шлака ПАО «Северсталь» (см. табл. 2).

При анализе фазового состава искусственных камней, полученных при затворении минеральных вяжущих на основе гранулированных шлаков с добавлением портландцемента, установлено, что в процессе гидратации в образцах происходит образование фаз Ca(OH)₂ и C-S-H. Интенсивность рефлексов, отвечающих фазе Ca(OH)₂, увеличивается с повышением содержания портландцемента в составе искусственных камней. В образцах, полученных на основе шлака ПАО НЛМК, присутствует фаза мервинита, которая не проявляет гидравлической активности при твердении в нормальных условиях (рис. 4).

При определении показателей плотности образцов искусственного камня установлена зависимость, демонстрирующая увеличение кажущейся плотности с повышением доли портландцемента, что может быть объяснено появлением в структуре большего количества дисперсных частиц материала, способных гидратироваться при взаимодействии с водой (табл. 3).

Исследование предела прочности при сжатии искусственных камней на основе рассматриваемой системы на 180-е сутки показало, что образцы продолжают набирать прочность после выдержки в течение 28 сут (см. табл. 3). Для образцов на основе шлака ПАО «Северсталь» предел прочности при сжатии на 28-е сутки в зависимости от доли цемента находится в диапазоне от 61 до 82 МПа, а на 180-е сутки

Таблица 3. Оценка показателей плотности и средний предел прочности при сжатии образцов

Состав образца	Количество цемента, мас. %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Средний предел прочности при сжатии, МПа	
			после 28 сут	после 180 сут
Цемент	100	-	60	70
Шлак:				
ПАО «Северсталь»	10	2,04	61	78
	20	2,11	79	90
	30	2,17	80	99
	40	2,15	95	114
	50	2,19	82	95
ПАО НЛМК	10	2,08	57	75
	20	2,08	85	92
	30	2,13	86	103
	40	2,14	89	120
	50	2,15	100	123

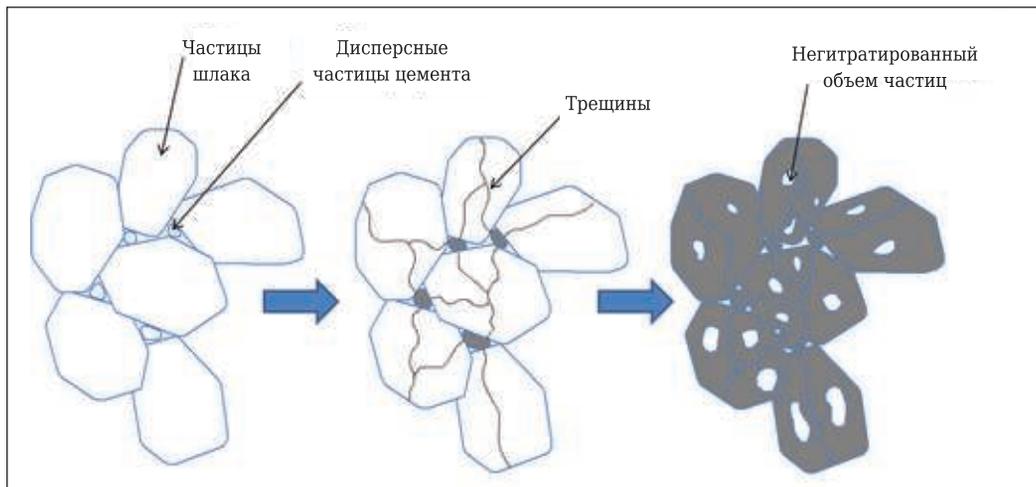


Рис. 5. Схема упрочнения искусственных камней при введении добавки портландцемента

— от 78 до 95 МПа. Данная зависимость имеет экстремум, наибольшая прочность достигается при добавлении 40 мас. % цемента. Для систем на основе шлака ПАО НЛМК предел прочности при сжатии на 28-е сутки варьируется от 57 до 100 МПа, а на 180-е сутки — от 75 до 123 МПа.

Предложен механизм, объясняющий повышение показателей предела прочности, состоящий из двух связанных процессов. На этапе обработки материала в ВЭГ-80 образуется большое количество частиц портландцемента с размером менее 1 мкм, которые могут находиться на поверхности более крупных частиц шлака, а также в открытых порах материала. При взаимодействии с водой более активные мелкие частицы цемента гидратируются в первую очередь с изменением удельного объема, тем самым приводя к разрушению частиц шлака, что сопровождается открытием новых поверхностей, пригодных к гидратации (рис. 5).

При гидратации частиц портландцемента, в том числе с размером менее 1 мкм, образуется $\text{Ca}(\text{OH})_2$, данная реакция является эндотермической. Повышенная температура процесса

совместно с высокой влажностью на первых этапах твердения искусственного камня способствует ускоренному образованию тоберморита. Перечисленные факторы положительно влияют на объемное протекание процесса гидратации, повышая предел прочности при сжатии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изготовления минеральных вяжущих материалов на основе гранулированных шлаков ПАО «Северсталь» и ПАО НЛМК с добавлением до 50 мас. % портландцемента М500 и пределом прочности при сжатии на 28-е сутки до 100 МПа. Предположен механизм, описывающий повышение прочности. В частности, при обработке шлака совместно с цементом происходит помол шлака, измельчение цемента и равномерное распределение частиц цемента между шлаком, что способствует протеканию гидратации в наиболее полном объеме.

Показано, что искусственные камни, изготовленные с применением минеральных вяжущих материалов на основе шлаков, продолжают набирать прочность при выдержке в течении 180 сут.

Библиографический список

1. **Duxson, P.** Geopolymer technology: the current state of the art / P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. Provis [et al.] // Mater. Sci. — 2007. — Vol. 42. — P. 2917–2933.
2. **Wallah, S.** Sulfate and acid resistance of fly ash-based geopolymer concrete / S. Wallah, D. Hardjito, D. Sumajouw, B. Rangan // Proceedings Australian structural engineering conference. Australia. — 2005.
3. **Song, X.-J.** Response of geopolymer concrete to sulphuric acid attack / X.-J. Song, M. Marosszeky, M. Brungs, Z.-T. Chang // Proceedings world congress geopolymer 2005. — 2005. — P. 157–160.
4. **Bastidas, D.** A study on the passive state stability of steel embedded in activated fly ash mortars / D. Bastidas, A. Fernández-Jiménez, A. Palomo // Corr. Sci. — 2008. — № 50. — P. 1058–1065.
5. **Dias, W.** Material and environmental factors influencing the compressive strength of unsealed cement paste and concrete at high temperatures / W. Dias, G. Khoury // Magazine of Concrete Research. — 1993. — Vol. 45, № 162. — P. 51–61.
6. **Bijen, J.** Benefits of slag and fly ash / J. Bijen // Construction and Building Materials. — 1996. — Vol. 5, № 10. — P. 309–314.
7. **Rashad, A.** The effect of activator concentration on the residual strength of alkali-activated fly ash pastes subjected to thermal load / A. Rashad, S. Zeedan // Construction and Building Materials. — 2011. — № 25. — P. 3098–3107.
8. **Chi, M.** Binding mechanism and properties of alkali-activated fly ash/slag mortars / M. Chi, R. Huang //

Construction and Building Materials. — 2013. — № 40. — P. 291–298.

9. **Özbay, E.** Utilization and efficiency of ground granulated blast furnace slag on concrete properties / *E. Özbay [et al.] // Construction and Building Materials.* — 2016. — № 105. — P. 423–434.

10. **El-Darwish, I.** Mechanical properties and durability of Portland cement concrete incorporating ground steel making slag / *I. El-Darwish, A. Kurdi, H. Mahmoud // Alex. Eng. J.* — 1997. — № 36.

11. **Daube, J.** Portland blast-furnace slag cement: a review. Blended cement / *J. Daube, R. Bakker // ASTM-SP.* — 1983.

12. **Hogan, F.** Evaluation for durability and strength development of a ground granulated blast furnace slag / *F. Hogan, J. Meusel // Cement Concrete Aggregate.* — 1981. — № 3 (1). — P. 40–52.

13. **Khatib, J.** Selected engineering properties of concrete incorporating slag and metakaolin / *J. Khatib, J. Hibbert // Construction and Building Materials.* — 2005. — № 19. — P. 460–472.

14. **Wainwright, P.** The influence of cement source and slag additions on the bleeding of concrete / *P. Wainwright, H. Ait-Aider // Cement and Concrete Research.* — 1995. — Vol. 7, № 25. — P. 1445–1456. ■

Получено 20.01.21

© Б. Б. Хайдаров, Д. С. Суворов,
Д. В. Лысов, Г. Г. Лучникова,
М. Э. Дружинина, Д. В. Кузнецов,
А. В. Бычков, И. Н. Бурмистров,
С. Л. Мамулат, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ФОРУМ ПО ОГНЕУПОРНЫМ МИНЕРАЛАМ 2021

REFRACTORY MINERALS

FORUM 2021

ONLINE

16–17 марта 2021 г.



Темы:

- Разведка и разработка новых минеральных источников
- Стратегии поиска полезных ископаемых потребителями
- Разработка и использование синтетических минералов
- Тенденции и разработки на рынке огнеупоров
- Повышенная эволюция и использование переработанных материалов
- Корпоративная реструктуризация и консолидация
- Вертикальная интеграция и диверсификация
- Более тесное сотрудничество между поставщиками и потребителями
- Достижение низких выбросов CO₂
- Логистика

Доклады (подтвержденные):

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

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

К. г.-м. н. **Т. И. Иванова**¹ (✉), к. ф.-м. н. **В. Н. Маслов**¹, к. т. н. **С. И. Гершкович**²,
к. т. н. **Ф. Р. Иксанов**², **А. А. Коваленко**², **А. В. Цунаева**², **С. А. Маркелов**²

¹ АО «ИЦ «Буревестник», Санкт-Петербург, Россия

² АО «Боровичский комбинат огнеупоров», г. Боровичи
Новгородской обл., Россия

УДК 658.565:666.76]:548.734

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СЫРЬЯ

Большинство огнеупорных материалов и сырье для их получения являются кристаллическими веществами. Для качественного и количественного определения фазового (минерального) состава этих веществ и для анализа их технологически значимых структурных характеристик может успешно применяться метод рентгеновской дифракции. Рассмотрены примеры исследования основных типов огнеупорных материалов полнопрофильным методом Ритвельда и указаны контролируемые параметры при их производстве. Сделан вывод о важности выявления структурных особенностей минеральных фаз, которые существенно влияют на физико-механические свойства огнеупоров.

Ключевые слова: кристаллические огнеупоры, минеральное сырье, рентгеновская дифракция, качественный и количественный фазовые анализы, структурное уточнение методом Ритвельда.

ВВЕДЕНИЕ

При современных темпах развития науки и техники очевидна потребность в новых материалах, обладающих более высокими механическими и огнеупорными свойствами. Создание новых огнеупоров в настоящее время происходит не только за счет применения нового минерального сырья. Большую роль в процессе разработки огнеупоров играет привлечение инновационных технологий для контроля качества и определения свойств новых типов материалов и исходного сырья. Установление связи между внутренней структурой веществ и их поведением в различных условиях становится важной практической задачей.

РЕНТГЕНДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД И ОБОРУДОВАНИЕ

Известно, что большинство огнеупорных материалов и сырье для их получения обычно являются кристаллическими веществами. Поэтому для качественного и количественного определения фазового (минерального) состава этих веществ может успешно применяться метод

рентгеновской дифракции [1]. Дифракционная картина смеси разных фаз (минералов) является суммой дифракционных картин отдельных фаз с учетом их концентраций в смеси. Поэтому рентгенофазовый анализ в настоящее время является единственным надежным и экспрессным (благодаря появлению высокоскоростных детекторов и увеличению вычислительных мощностей персональных компьютеров) методом получения прямой информации о качественном и количественном фазовых составах материалов. Кроме того, рентгенодифракционный анализ позволяет получить важную информацию о содержании аморфной фазы в образце, метрике кристаллической решетки вещества и ее изменении при изо- и полиморфизме, исследовать твердые растворы и выявить структурную неоднородность кристаллических материалов, непосредственно наблюдать и анализировать фазовые и другие превращения, которые могут происходить в кристаллическом материале под воздействием высоких/низких температур, давления, состава атмосферы и механического воздействия.

Для контроля состава исходного сырья и технологии получения огнеупорных материалов на Боровичском комбинате огнеупоров применяют рентгеновский дифрактометр ДРОН-8 производства ИЦ «Буревестник», укомплектованный вертикальным θ - θ -гонометром с горизонтальным положением образца и одномерным параболическим зеркалом на первичном пучке, системой



Т. И. Иванова
E-mail: ivanovati@bv.alrosa.ru

быстрой регистрации на основе позиционно-чувствительного линейного стрипового детектора Mythen2 R 1D и автосменщиком образцов. Такая комплектация аппарата обеспечивает бесперебойный поточный контроль сырья и продукции в требуемых для производства объемах. Время, затрачиваемое на количественный анализ одной пробы, составляет от 30 до 60 мин в зависимости от измеряемого углового диапазона и степени кристалличности исследуемого материала.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Предварительная обработка рентгенограмм, получаемых с дифрактометра ДРОН-8 в цифровом виде, проводится в программе КДА (кристаллография и дифракционный анализ) разработки ИЦ «Буревестник». В рамках предварительной обработки проводятся аппроксимация фона полиномом *n*-й степени, разделение *K_α*-дуплетов, определение угловых положений дифракционных максимумов, аппроксимация профилей

рефлексов функцией псевдо-Войта (для всего массива и индивидуально для каждого пика), расчет линейных и интегральных интенсивностей рефлексов, расчет ПШПВ-рефлексов и содержания аморфной фазы (рис. 1).

Качественный фазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз, входящих в состав образца. При проведении качественного анализа используют данные по положению и интегральной интенсивности пиков, полученные при предварительной обработке. Фазовый состав определяют при помощи программного комплекса Retrieve&Search-Match по базе порошковых данных PDF-2 (выпуск 2019 г.). При наличии в базе данных PDF-2 корундовых чисел для компонентов смеси можно полуколичественно оценить их концентрацию с точностью 2–3 мас. % (рис. 2).

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Количественный анализ проводится полнопрофильным методом Ритвелда [4] в программе

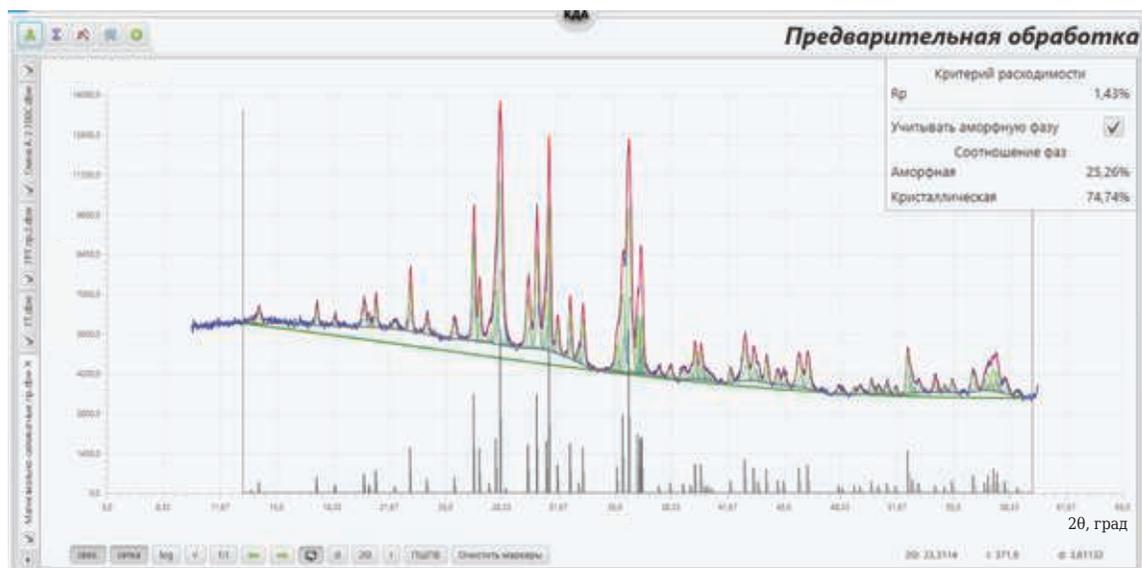


Рис. 1. Оценка содержания аморфной фазы (25 %) в магнезиальносиликатном огнеупоре

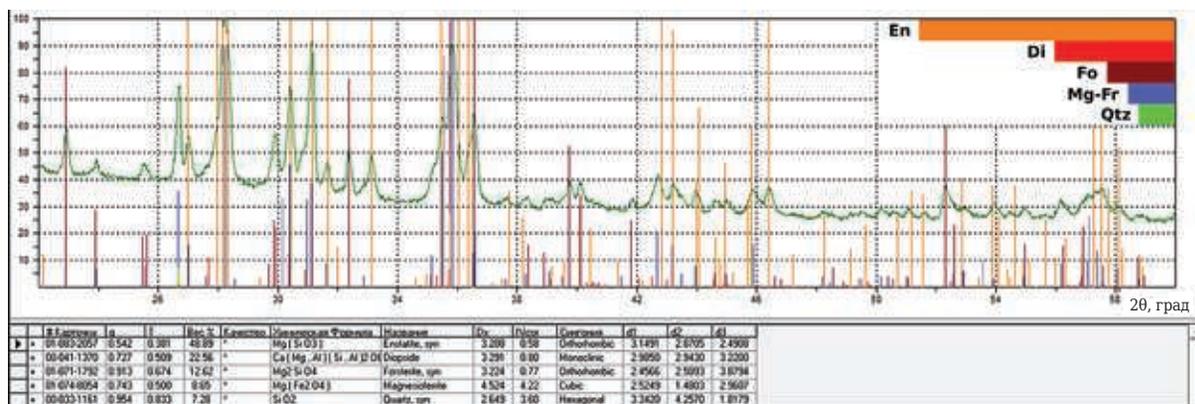


Рис. 2. Пример качественного и полуколичественного анализов минерального состава магнезиальносиликатного огнеупора

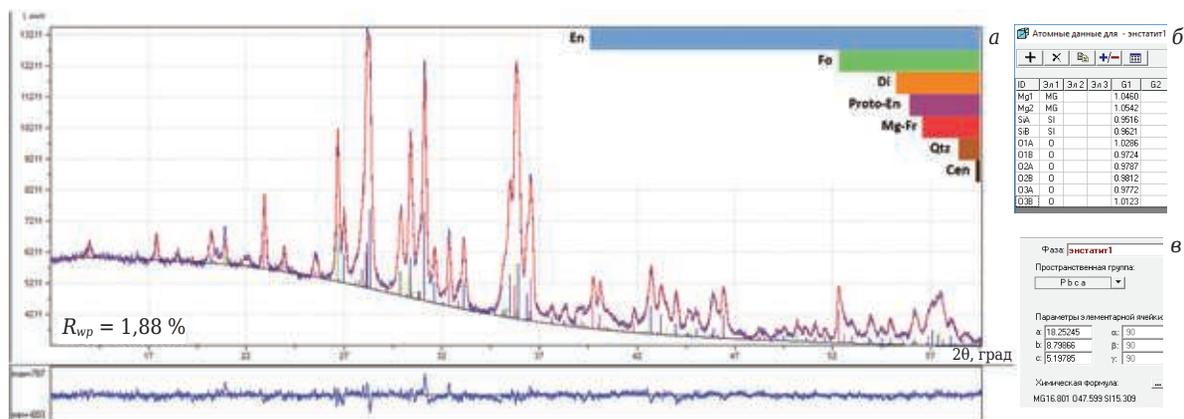


Рис. 3. Пример количественного анализа минерального состава магнезиальносиликатного огнеупора полнопрофильным методом Ритвельда: *a* — сравнение экспериментальной и рассчитанной рентгенограммы для модели, приведенной в таблице (в левом нижнем углу рисунка указано значение финального фактора расходимости R_{wp}); *б, в* — уточненные структурные параметры ромбического энстатита. Наблюдается незначительное увеличение заселенностей в позициях атомов магния (*б*), скорее всего, за счет присутствия изоморфной примеси железа ($Mg_{0,85}Fe_{0,15}SiO_3$). Об этом свидетельствует также наблюдаемое увеличение ПЭЯ-энстатита (*в*)

Rietveld (разработка ИЦ «Буревестник»). Для моделирования рентгенограммы смеси для каждого компонента, идентифицированного на этапе качественного анализа, задают структурные данные из базы COD (Crystallography Open Database) в виде файла формата cif (Crystallographic Information File).

В процессе анализа уточняют место нуля, коэффициенты полинома фона, параметры элементарной ячейки и профили рефлексов (для каждого компонента отдельно), коэффициенты текстуры для отдельных минералов, имеющих преимущественную ориентацию частиц, а также концентрацию каждого компонента в смеси (рис. 3).

ПРИМЕРЫ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА РАЗНЫХ ВИДОВ ОГНЕУПОРОВ И СЫРЬЯ

Данные по уточнению минерального состава и некоторых структурных характеристик методом Ритвельда разных огнеупорных материалов приведены в таблице.

Пример 1. Муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры [3]. Сырьем для их производства служат природные минералы силлиманитовой группы или чистые природные глины и каолины с добавками технического глинозема. Минеральный состав муллитовых и муллитокорундовых огнеупоров представлен в основном муллитом и корундом, а также стеклофазой.

Муллит — ценная высокоогнеупорная и химически устойчивая минеральная фаза, возникающая при обжиге огнеупоров. Она значительно повышает химическую стойкость, термостойкость, огнеупорность, механическую прочность, улучшает электроизоляционные и другие свойства изделий технического назначения.

В процессе разработки новых технологий, а также при технологическом контроле муллитовых огнеупоров важно знать, как проходят процессы фазообразования, какова степень муллитизации, т. е. содержание муллита либо муллита и андалузита, сколько образовалось стеклофазы, которая служит связующим компонентом

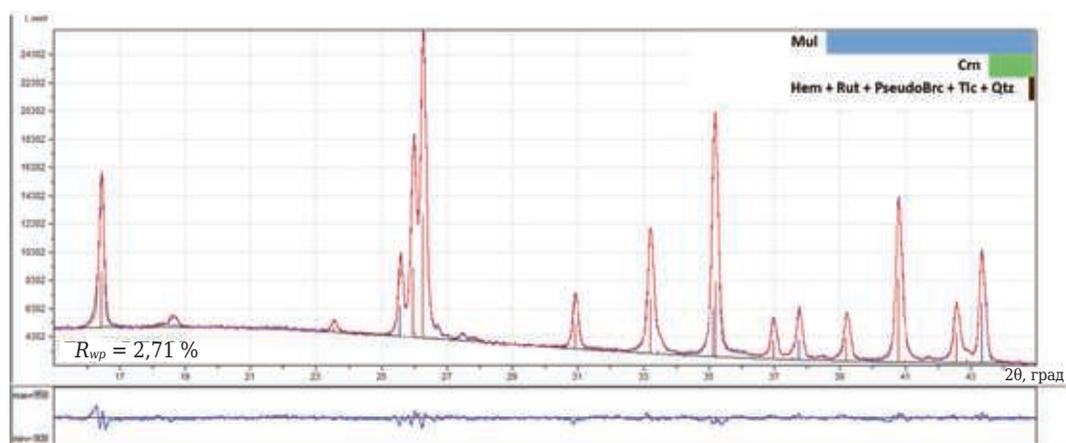


Рис. 4. Количественный анализ минерального состава муллитокорундового огнеупора, обожженного при 1350 °С

Изделие	Минеральный состав				ПЭЯ, Å	Содержание аморфной фазы, %	Контролируемый параметр
	название	обозначение	химическая формула	концентрация, мас. %			
Муллитокорундовый огнеупор (рис. 4)	Муллит	Mul	Al _{4,6} Si _{1,2} O _{9,8}	79,9	a = 7,5781 b = 7,7208 c = 2,8981	13	Содержание муллита. Содержание стеклофазы
	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	17,9			
	Гематит	Hem	Fe ₂ O ₃	0,7			
	Псевдобрукит	PseudoBrc	Fe ₂ TiO ₅	1,1			
	Тиалит	Tlc	Al ₂ TiO ₆	0,2			
	Рутил	Rt	TiO ₂	0,1			
	Кварц	Qtz	SiO ₂	0,1			
Огнеупор на основе андалузита (рис. 5)	Муллит	Mul	Al _{4,7} Si _{1,2} O _{9,9}	60,0	a = 7,5486 b = 7,6980 c = 2,8877	10	Содержание муллита. Содержание стеклофазы
	Андалузит* ¹	And	Al ₂ SiO ₅	14,2			
	α-Кристобалит	α-Crs	SiO ₂	4,3			
	β-Кристобалит	β-Crs	SiO ₂	8,0			
	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	12,2			
	Кварц	Qtz	SiO ₂	1,0			
	Рутил	Rt	TiO ₂	0,2			
Магнезиально-силикатный огнеупор (рис. 2, 3)	Энстатит	En	(Mg _{0,85} Fe _{0,15})SiO ₃	55,2	a = 18,2525 b = 8,7987 c = 5,1979	25	Содержание форстерита. Содержание метасиликатов
	Протоэнстатит	Proto-En	Mg ₂ (Si ₂ O ₆)	6,3			
	Форстерит	Fo	Mg ₂ (SiO ₄)	19,6			
	Диопсид	Di	CaMg(Si ₂ O ₆)	9,8			
	Кварц	Qtz	SiO ₂	2,6			
	Магнезиоферрит	Mg-Fr	MgFe ₂ O ₄	5,5			
	Клиноэнстатит	Cen	Mg ₂ (Si ₂ O ₆)	0,9			
Технический глинозем (рис. 6)	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	36,2	-	50	Содержание корунда. Содержание аморфной фазы
	γ-Al ₂ O ₃	γ-Crm	γ-Al ₂ O ₃	42,0			
	θ-Al ₂ O ₃	θ-Crm	θ-Al ₂ O ₃	8,4			
	Гиббсит	Gbs	Al(OH) ₃	10,3			
	Бёмит	Bhm	γ-AlO(OH)	3,1			
	Шпинель	Spl	(Mg _{0,65} Al _{0,35})Al ₂ O ₄	95,9			
Огнеупорный бетон (рис. 8, а)	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	1,8	a = 8,0416	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Хибонит	Hib	Ca(Al,Ti,Mg) ₁₂ O ₁₉	0,2			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl ₁₁ O ₁₇	1,9			
	Тройной оксид	-	Al ₃₀ Mg ₄ Na ₂ O ₅₀	0,2			
	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	62,3			
	Шпинель 1	Spl	(Mg _{0,65} Al _{0,35})Al ₂ O ₄	23,5			
Огнеупорный бетон (рис. 8, б)	Шпинель 2	Spl	(Mg _{0,75} Al _{0,25})Al ₂ O ₄	6,8	-	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Кротит	Krt	CaAl ₂ O ₄	3,3			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl ₁₁ O ₁₇	3,6			
	Тройной оксид	-	Al ₃₀ Mg ₄ Na ₂ O ₅₀	0,6			
	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	70,0			
	Шпинель 1	Spl	(Mg _{0,8} Al _{0,2})Al ₂ O ₄	13,1			
Огнеупорный бетон (рис. 8, в)	Шпинель 2	Spl	(Mg _{0,6} Al _{0,4})Al ₂ O ₄	4,4	a = 8,0670 a = 8,0279 a = 8,0863	3	Содержание корунда. Однородность шпинели
	Шпинель 3	Spl	MgAl ₂ O ₄	5,3			
	Диаойудаоит	Diy	NaAl ₁₁ O ₁₇	4,4			
	Кротит	Krt	CaAl ₂ O ₄	2,5			
	Тройной оксид	-	Al ₃₀ Mg ₄ Na ₂ O ₅₀	0,3			
	Корунд	Crm	α-Al ₂ O ₃	70,0			
Огнеупор на основе карбида кремния (рис. 9)	Карбид кремния* ²	SiC 6H	SiC	87,6	a = 3,0787 c = 15,106 a = 3,0789 c = 10,066 a = 3,0798 c = 37,74	1	Содержание политипов SiC
	Карбид кремния	SiC 4H	SiC	5,8			
	Карбид кремния	SiC 15R	SiC	6,6			
	Кварц	Qtz	SiO ₂	0,1			

*¹ При анализе у андалузита диагностирована текстура в направлении [110], уточнен ее коэффициент до значения 0,4.

*² При анализе у политипа 6H диагностирована текстура в направлении [001], уточнен ее коэффициент до значения 0,65.

в огнеупорных материалах и влияет на их технические свойства. В примере, показанном на рис. 4 и приведенном в таблице, концентрация муллита достигает 80 мас. %, а содержание стеклофазы составляет 13 %.

Кроме указанных фаз в муллитовых и муллитокорундовых огнеупорах присутствуют железо- и титаносодержащие минералы, такие как гематит, псевдобрукит, рутил, титалит, а также оксиды кремния — кристобалит и иногда кварц (см. рис. 4). Суммарная концентрация железосодержащих минералов (гематита и псевдобрукита) менее 2 мас. %. Присутствие железа и титана значительно сказывается на процессах спекания и кристаллизации, поэтому контроль содержания фаз, включающих оксиды этих элементов, может быть полезен при изучении процессов фазообразования.

Пример 2. Огнеупор на основе андалузита. Традиционные высокоглиноземистые материалы, изготавливаемые на основе глинозема или боксита, не отвечают современному уровню требований по надежности и долговечности. Перспективным направлением на сегодняшний день является производство новых огнеупоров на основе андалузита.

Андалузит является естественным «муллитообразователем». При высокотемпературном обжиге он преобразуется в муллит, а избыточный кремнезем образует сравнительно низкое количество стеклофазы, обладающей высокой

вязкостью и сконцентрированной в капиллярных порах зерна. Таким образом, после обжига огнеупоры на основе андалузита становятся совершенно новыми материалами, состоящими из первичного и вторичного муллита и небольшого количества высоковязкой стеклофазы, что обеспечивает новые свойства огнеупоров, превосходящие свойства высокоглиноземистых огнеупоров других видов.

Пример рентгенодифракционного анализа муллитового огнеупора, полученного при обжиге андалузита, показан на рис. 5.

Содержание муллита по данным уточнения методом Ритвельда (см. рис. 5, б) составляет 60,0 мас. %. Сопутствующими минералами являются андалузит, корунд, две полиморфные модификации кристобалита, кварц и рутил (см. таблицу). Содержание стеклофазы не превышает 10 %. При анализе была выявлена текстура для андалузита по направлению [110] и уточнен ее коэффициент до значения 0,4. В структуре нестехиометрического муллита были уточнены заселенности позиций Al/Si (см. рис. 5, в), по которым был рассчитан химический состав на элементарную ячейку $Al_{4,7}Si_{1,2}O_{9,9}$. Уточнены ее параметры (см. рис. 5, г).

Пример 3. Технический глинозем. Служит сырьем для производства высокоглиноземистых огнеупоров. Он состоит из разных полиморфных модификаций оксида алюминия, в том числе $\alpha-Al_2O_3$ (рис. 6). ГОСТ 30559–98 нормирует со-

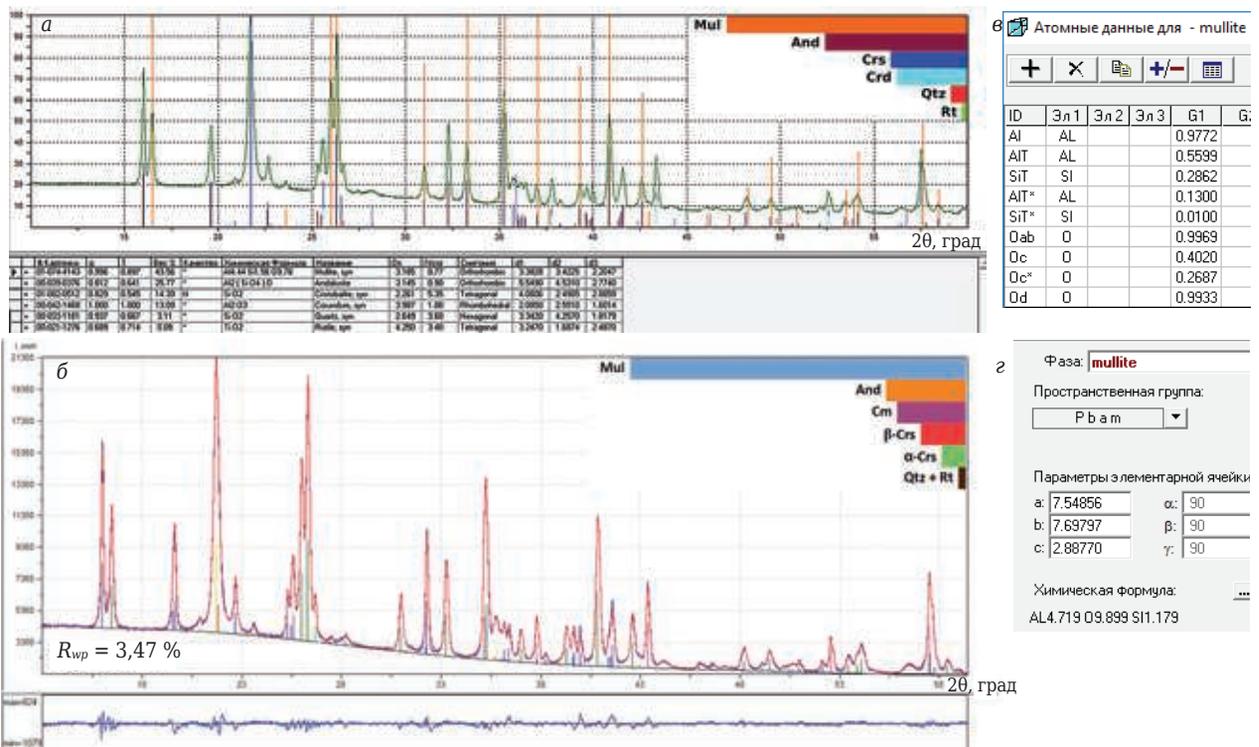


Рис. 5. Качественный (а) и количественный (б) анализы минерального состава огнеупора на основе андалузита; уточненные заселенности кристаллографических позиций в структуре муллита (в), рассчитанный по ним химический состав на элементарную ячейку и ее уточненные параметры (г)

держание α -модификации для получения разных марок огнеупорных изделий. Для технического глинозема важно общее содержание аморфной фазы, поскольку большинство переходных форм представлено в дисперсном виде. В приведенном примере концентрация корунда составляет 36 мас. %, а содержание аморфной фазы достигает 50 %.

Пример 4. Магнезиальносиликатные огнеупоры. Сочетают высокую огнеупорность, химическую стойкость и повышенную прочность. Сырье для этого вида огнеупорной продукции представлено оливинитом, дунитом, серпентинитом [1].

При обжиге серпентинитов и оливинсодержащего сырья до 600–900 °С выделяются форстерит, метасиликат магния $MgSiO_3$ (энстатит) и оксид железа. При дальнейшем нагревании до 1200 °С форстерит, соединяясь со свободным кремнеземом и оксидом железа, образует магнезиоферрит $MgFe_2O_4$ и полиморфные модификации силиката магния $MgSiO_3$ — энстатит, протоэнстатит и клиноэнстатит. Вопрос полиморфизма силикатов магния изучен не до конца и представляет интерес с практической точки

зрения. Известно, что переход протоформы в клиноэнстатит приводит к растрескиванию изделий. Стабилизировать протоэнстатит можно добавкой оксида кремния, поскольку стеклофаза препятствует такому переходу, однако стабилизация является неполной [4, 5]. Даже весьма малые механические напряжения могут перевести протоэнстатит в клиноэнстатит, что необходимо учитывать при подготовке проб для рентгенодифракционного анализа, подбирая оптимальные условия измельчения исходных проб. Из рис. 2 и 3 следует, что суммарное содержание метасиликатов более 60 %, что значительно превышает суммарное содержание форстерита (< 20 %) и магнезиоферрита (> 5 %). В огнеупоре присутствует также около 10 % кальцийсодержащего диопсида.

В зависимости от вида сырья и готового продукта предметом контроля со стороны рентгенодифракционного анализа могут быть: содержание форстерита в форстеритовых огнеупорах или соотношение полиморфных модификаций силиката магния для разных видов огнеупоров.

Пример 5. Огнеупорные бетоны. Используют для футеровки тепловых агрегатов в разных

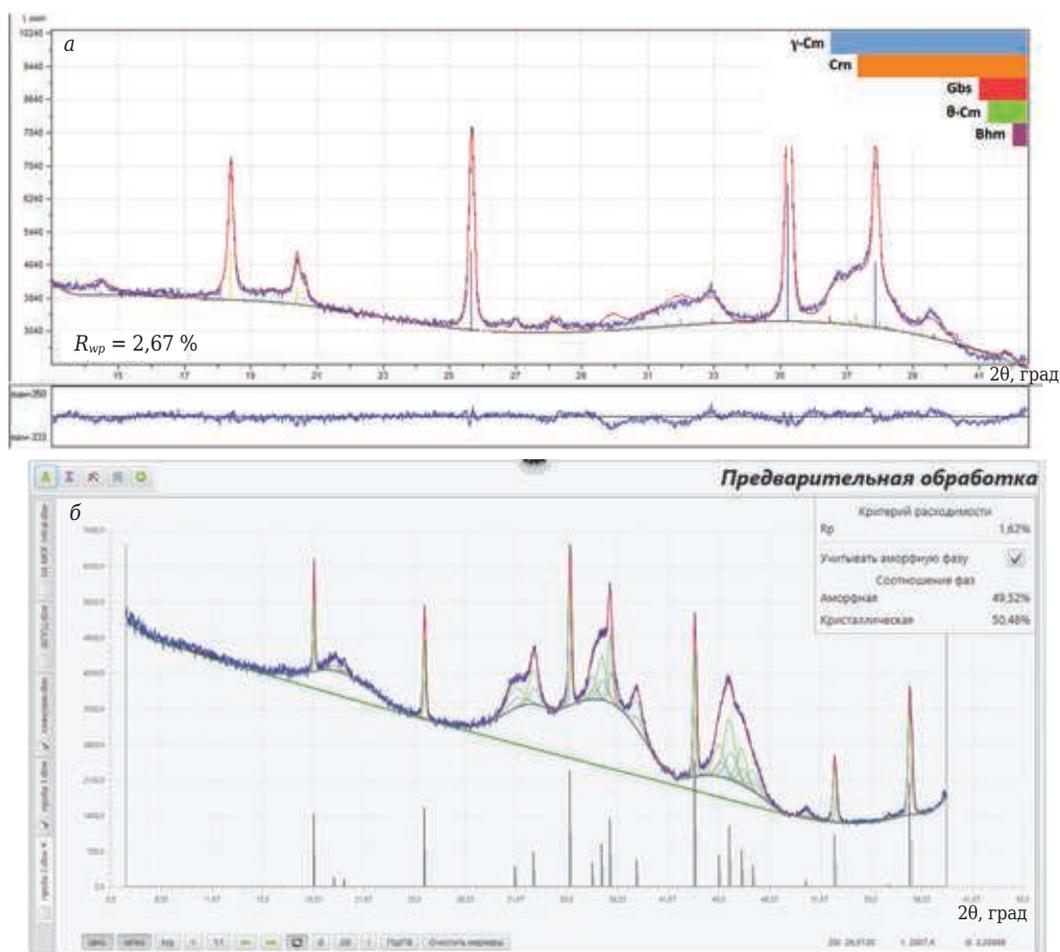


Рис. 6. Содержание полиморфных модификаций оксида алюминия в техническом глиноземе (а) и общее содержание аморфной фазы (б)

отраслях промышленности. Среди них немало важное значение имеют бетоны на основе глинозема и шпинели, в которых присутствуют нестехиометрические твердые растворы $(Mg,Al)Al_2O_4$ на основе шпинели. Неоднородное распределение Mg/Al в шпинелях приводит к образованию двух и более структурных состояний, которые диагностируются по расщеплению рефлексов шпинели на рентгенограммах (рис. 7). При этом уточняют концентрации каждого структурного состояния шпинели, рассчитывают параметры их элементарных ячеек, по которым оценивают отношение Mg/Al с точностью 5 % (рис. 8).

Так, в примере, показанном на рис. 8, в, были обнаружены три разновидности шпинели с

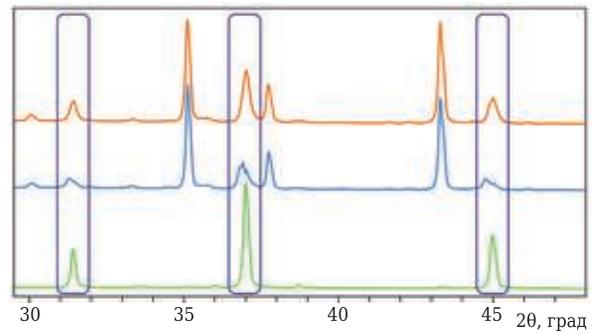


Рис. 7. Сравнение рентгенограмм бетонов со структурно однородной (зеленая линия) и неоднородной (голубая и оранжевая линии) шпинелью. Рамками выделены пики шпинели, демонстрирующие расщепление

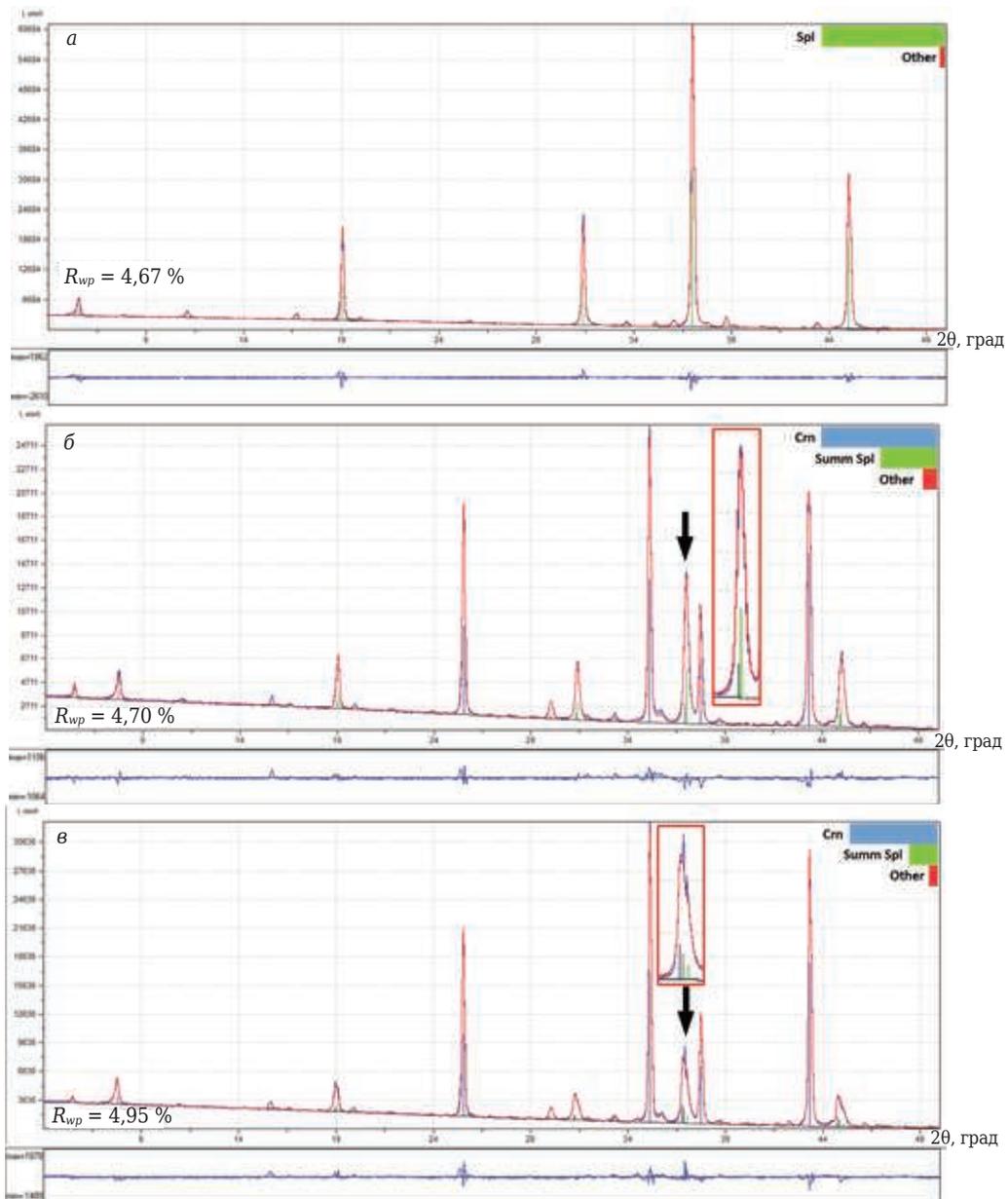


Рис. 8. Количественная оценка минерального состава огнеупорного бетона и структурного состояния шпинели в нем. Уточненные ПЭЯ нестехиометрических шпинелей с разным отношением Mg/Al в структуре, сосуществующие в одном образце, приведены в таблице

ПЭЯ a , равным 8,028, 8,067 и 8,086 Å. Таким образом, разброс ПЭЯ составил 0,08 Å, при этом последнее значение ПЭЯ отвечает стехиометрической шпинели $MgAl_2O_4$. При замещении атомами Al атомов Mg в структуре шпинели наблюдается уменьшение ячейки. Если четверть атомов Mg замещена атомами Al, то ячейка шпинели уменьшается до $a = 8,02$ Å, если половина атомов Mg замещена атомами Al, то ПЭЯ шпинели становится менее 7,98 Å. Таким образом, на каждую 0,01 Å приходится 5 % атомов Al, замещающих атомы Mg в структуре шпинели. Следовательно, уменьшение ПЭЯ на 0,08 Å до $a = 8,028$ Å вызвано замещением 40 % атомов Mg на атомы Al, т. е. кристаллохимическую формулу такой шпинели можно записать как $(Mg_{0,6}Al_{0,4})Al_2O_4$. Параметр $a = 8,067$ Å соответствует шпинели состава $(Mg_{0,8}Al_{0,2})Al_2O_4$, в которой 20 % атомов Mg замещено на атомы Al.

Таким образом, можно довольно точно оценить содержание Al в шпинели по определенному значению ПЭЯ ее кубической решетки, что важно для производства этого вида огнеупоров.

Пример 6. Карбид кремния [1]. Находит широкое применение в огнеупорной промышленности. Карбидкремниевые изделия характеризуются высокой удельной теплопроводностью, устойчивостью к растрескиванию при хорошей износостойкости. Благодаря своим особым свойствам карбидкремниевые огнеупоры используют в черной и цветной металлургии, химической и керамической промышленности. Высокая сопротивляемость механическим воздействиям предопределяет их применение для футеровки загрузочной зоны доменной печи, глиссажных направляющих в нагревательной печи. Стойкость изделий к расплавам цветных металлов (несмачиваемость) обусловила их

применение в цветной металлургии для футеровки свода, подины и стенок печей. Наряду с огнеупорами, содержащими преимущественно карбид кремния, известны также материалы, в которые SiC вводят как один из компонентов шихты. Карбид кремния добавляют (оптимально до 30 %) в шихты шамотных, диасовых, глиноземистых, графитовых и других материалов, с которыми карбид кремния не взаимодействует при высоких температурах. Считается, что срок службы футеровки ковша из карбидкремниесодержащих изделий в 6–8 раз больше, чем из шамотных, которые более склонны к образованию трещин и более газопроницаемы.

Отличительной особенностью карбида кремния является существование большого числа полиморфных модификаций (политипия). К настоящему времени открыты более 200 кристаллических форм SiC. Политипный состав карбида кремния определяется в первую очередь условиями его получения. Чаще всего промышленный карбид кремния состоит из политипов 6H, 4H и редко 15R (рис. 9). Практический интерес представляет установление взаимосвязи структуры исходного материала с технологическими параметрами производства и свойствами готового продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, рентгенодифракционный метод весьма информативен для технологического контроля сырья и готовой продукции при производстве огнеупорных материалов. Он позволяет полноценно анализировать не только минеральный состав и степень кристалличности, но и выявить те структурные особенности материалов, которые существенно влияют на их физико-механические свойства.

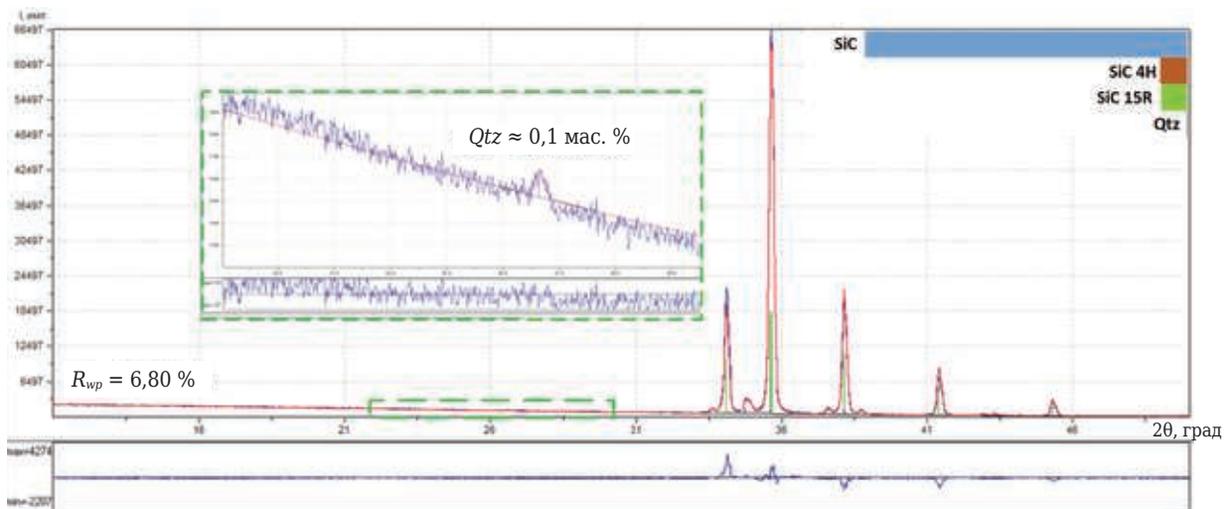


Рис. 9. Огнеупор, содержащий различные политипы SiC и микропримесь кварца. Обнаружена текстура у политипа 6H по направлению [001]; уточнен ее коэффициент до значения 0,65. Значения ПЭЯ для всех политипов SiC приведены в таблице

Рассмотренные примеры рентгенофазового анализа разных огнеупорных материалов демонстрируют аналитические возможности многофункционального дифрактометра ДРОН-8 производства ИЦ «Буревестник», оснащенного зеркалом Гебеля, позиционно-чувствительным детектором и аналитическим программным обеспечением. С помощью этих устройств можно получать надежные дифракционные картины, в том числе в области ближних углов, за реальное время, что позволяет быстро решать текущие производственные и научно-исследовательские задачи.

Библиографический список

1. **Кащеев, И. Д.** Химическая технология огнеупоров / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интернет Инжиниринг, 2007. — 749 с.

2. **Young, R. A.** The Rietveld method / R. A. Young. — UK : Oxford University Press, 1995. — 312 p.

3. **Фрулли, Д.** Производство и характеристики огнеупорных сырьевых материалов на основе андалузита и муллита. Влияние примесей на огнеупорные свойства / Д. Фрулли // Сырьевые материалы. — 2017. — № 3. — С. 93–97.

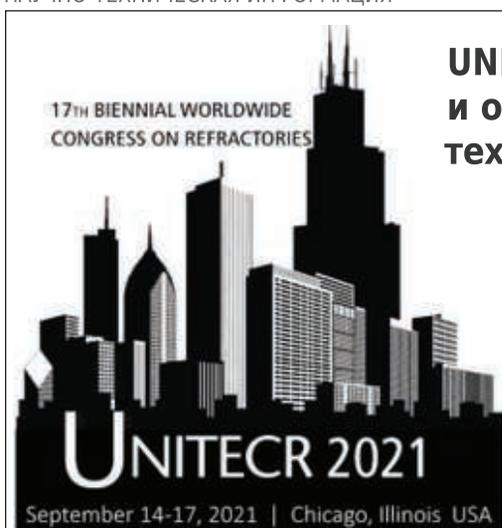
4. **Усов, П. Г.** К полиморфизму метасиликата магния в стеатитовых изделиях при низких температурах / П. Г. Усов, В. И. Верещагин // Изв. ТПИ. — 1968. — № 196. — С. 106–109.

5. **Усов, П. Г.** Влияние примесей кальцита на свойства стеатитовой керамики / П. Г. Усов, В. И. Верещагин // Изв. ТПИ. — 1974. — № 234. — С. 57–60. ■

Получено 06.08.20

© Т. И. Иванова, В. Н. Маслов,
С. И. Гершкович, Ф. Р. Иксанов, А. А. Коваленко,
А. В. Цунаева, С. А. Маркелов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

14–17 сентября 2021 г.
г. Чикаго, США

Тезисы докладов по основным темам:

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



www.Unitecr2021.org

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].017:543.57+539.375

КОМБИНИРОВАННЫЙ АНАЛИЗ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ШЛИФОВАННОЙ Si_3N_4 -TiC-КЕРАМИКИ

Установлены основные закономерности напряженного состояния поверхностного слоя шлифованной Si_3N_4 -TiC-керамики под действием комбинированной нагрузки. Выявлена специфика формирования структурной неоднородности напряжений и микроструктурных концентраторов напряжений, приводящих к изменению структуры керамики за счет образования несплошностей.

Ключевые слова: Si_3N_4 -TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), напряженное состояние, комбинированная нагрузка, интенсивность напряжений, структурная неоднородность напряжений, микроструктурный концентратор напряжений, несплошности, компьютерная инженерия.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе нитрида кремния занимают одну из верхних позиций в рейтинге материалов, способных создать условия для скачкообразного развития современной высокотемпературной техники [1–4]. Этот многофункциональный материал с потенциально широкой областью применения выгодно отличается от оксидных аналогов совокупностью свойств и их стабильностью под действием разных внешних воздействий [5–9]. Однако этой группе материалов присущ общий недостаток: под действием технологических и эксплуатационных нагрузок формируется новая структура поверхностного слоя (ПС) шлифованной Si_3N_4 -TiC-керамики, что приводит к ухудшению ее структурно-чувствительных свойств [10–14].

Структура Si_3N_4 -керамики, сформированная в процессе спекания заготовки, определяет комплекс ее начальных свойств, являющийся решающим при определении области применения этого материала [15]. Однако многослойная структура ПС изделия, образовавшаяся при его изготовлении и характеризующаяся повышенной дефектностью, при действии эксплуатационных нагрузок приводит к формированию высокой неоднородности напряжений и обра-

зованию в ПС структурных концентраторов напряжений [16–20]. Это напряженное состояние является одной из основных причин отказов керамических изделий и сокращения их ресурса, который невозможно спрогнозировать без знания основных закономерностей трансформации структуры ПС изделия [21]. Поэтому выявление взаимосвязи структуры ПС шлифованной Si_3N_4 -TiC-керамики с его напряженным состоянием позволит повысить точность прогнозирования ресурса изделия и границ его эффективного использования. В этой связи комбинированный анализ напряженно-деформированного состояния ПС, сформировавшегося при изготовлении изделий из нитридной керамики и имеющего специфическую структуру, является весьма актуальным для решения практических задач.

Цель работы — с использованием базовых положений компьютерной инженерии [22, 23] изучить характер распределения напряжений в ПС шлифованной Si_3N_4 -TiC-керамики в условиях совместного действия теплового потока, сосредоточенной и распределенной силы.

Настоящая статья является продолжением статей [24, 25], в которых изложены результаты силового и теплового анализов напряженного состояния ПС Si_3N_4 -TiC-керамики.

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Эксперименты выполнены в автоматизированной системе термочастотных расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы № 1 и метода контрольных точек (КТ) [23, 25]. Исследовали характер изменения интенсивности на-



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

пряжений σ_i в шести поверхностях C1–C6 (табл. 1) шлифованной Si₃N₄–TiC-керамики четырех систем (№ 1–4, табл. 2) под действием сосредоточенной силы $F = 0,02$ Н, приложенной под углом $\beta = 45^\circ$, распределенной силовой нагрузки $P = 5 \cdot 10^8$ Па и теплового потока $Q = 9 \cdot 10^8$ Вт/м²; коэффициент теплоотдачи в окружающую среду $h = 1 \cdot 10^5$ Вт/(м²·град). Значения статистических характеристик (наименьшие σ_{\min} , наибольшие σ_{\max} , средние $\sigma_{\text{ср}}$; $\Delta\sigma_i$ — диапазон изменения

Таблица 1

Обозначение поверхности	Структурные особенности поверхности	Номер КТ
C1	Поверхность зерна, контактирующая с межзеренной фазой	КТ1–КТ18
C2	Поверхность межзеренной фазы, контактирующая с зерном	КТ19–КТ34
C3	Поверхность межзеренной фазы, контактирующая с матрицей	КТ35–КТ50
C4	Поверхность матрицы, контактирующая с межзеренной фазой	КТ51–КТ66
C5	Фрагменты поверхностей зерна, межзеренной фазы и матрицы, контактирующих со слоем	КТ67–КТ82
C6	Поверхность слоя, контактирующая с фрагментами зерна, межзеренной фазы и матрицы	КТ83–КТ98

Таблица 2

Система	Зерно	Межзеренная фаза	Матрица	Слой
№ 1	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
№ 2	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	TiC
№ 3	TiC	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄
№ 4	TiC	Y ₂ O ₃	Si ₃ N ₄	TiC

σ_i ; медиана M_e для σ_i ; стандартное отклонение s для σ_i) в КТ определяли с использованием программного комплекса Statistica.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Схема деформации ПС керамики всех систем под действием комбинированной нагрузки показана на рис. 1. Эту однотипную схему вдавливания характеризует высокая локальность упру-

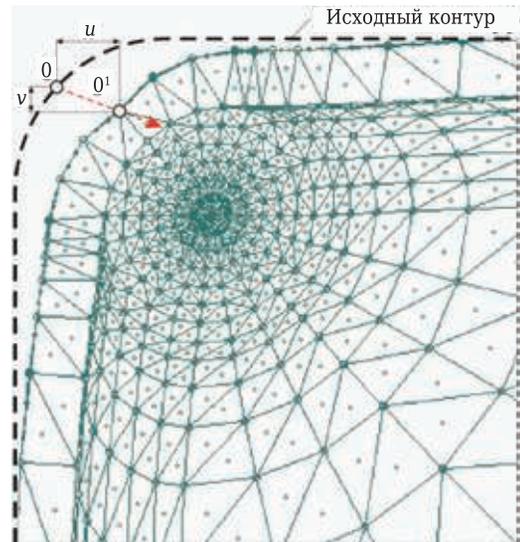


Рис. 1. Схема деформации ПС шлифованной Si₃N₄–TiC-керамики системы № 3 под действием комбинированной нагрузки

гих деформаций, причем наибольшие значения горизонтальных u и вертикальных v перемещений имеет точка 0, упруго перемещающаяся из исходного положения в точку 0¹. Для выделенных КТ u и v уменьшаются при увеличении расстояния от них до точки 0. Результаты расчетов u и v для одинаковых КТ в ПС керамики разных систем существенно различаются.

Установлено, что под действием комбинированной нагрузки в ПС керамики всех систем формируются поля σ_i трех видов, причем вид этих полей в ПС керамики систем № 1 и 2 одинаков (рис. 2). В качестве примера на рис. 2, а показано поле σ_i в ПС керамики систем № 1 и 2, на рис. 2, б — системы № 3, на рис. 2, в — системы № 4. Видно, что эти поля различаются распределением σ_i в зерне, межзеренной фазе и слое матрицы, примыкающей к межзеренной фазе.

Характер изменения σ_i в разных поверхностях ПС шлифованной керамики под действием комбинированной нагрузки показан на рис. 3. Первая группа — графики для поверхностей C1–

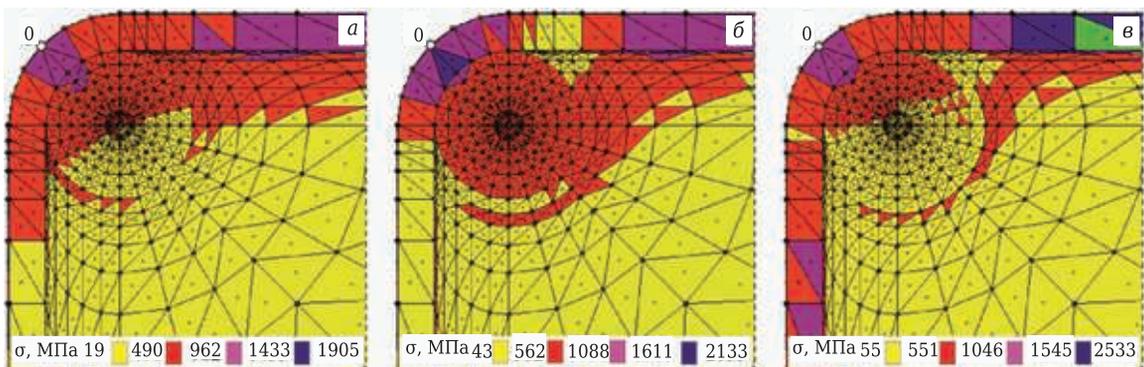


Рис. 2. Поля σ_i в ПС шлифованной Si₃N₄–TiC-керамики систем № 1 и 2 (а), № 3 (б) и 4 (в) под действием комбинированной нагрузки

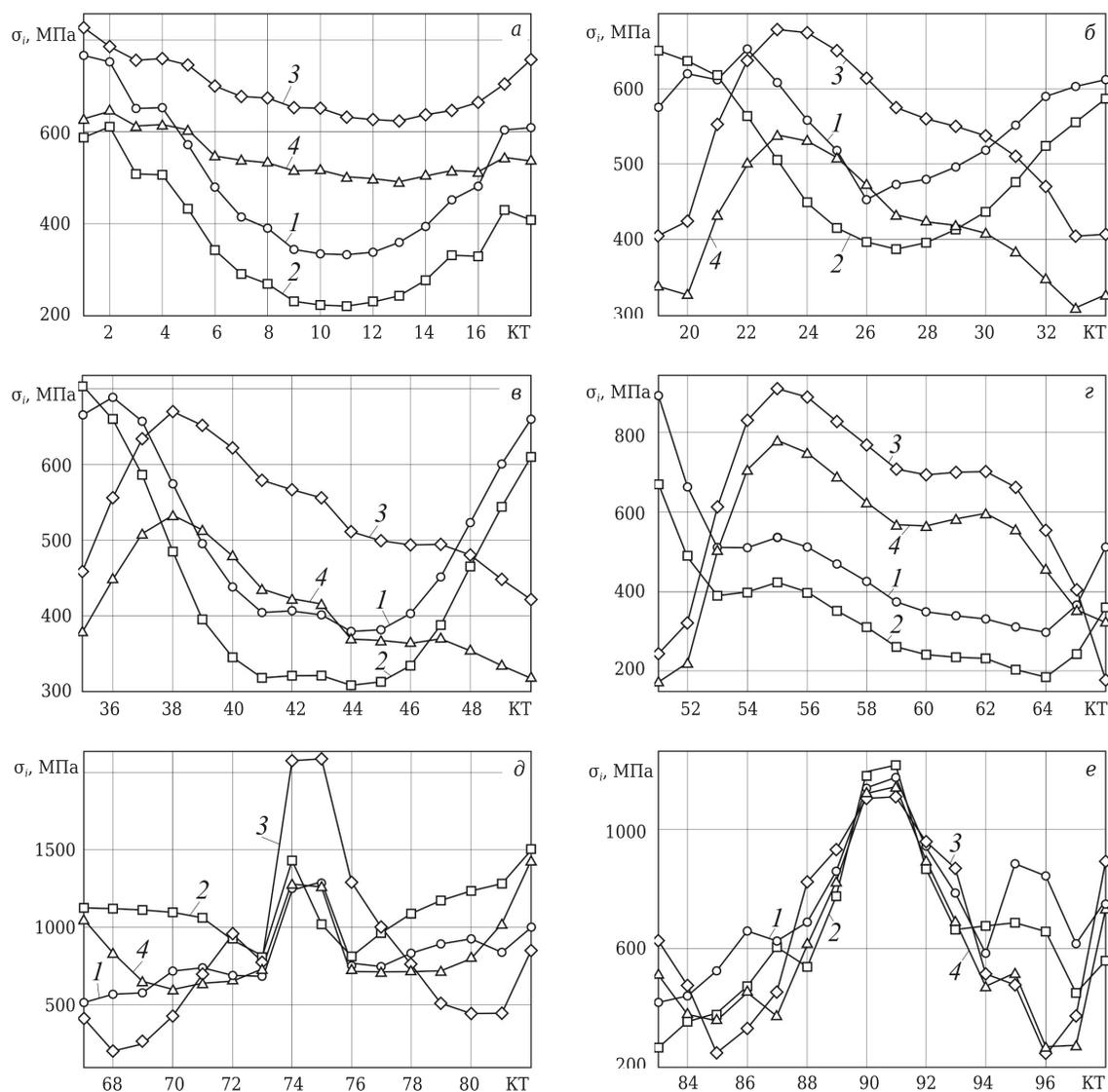


Рис. 3. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) Si_3N_4 -TiC-керамики систем № 1–4 (1–4) под действием комбинированной нагрузки

C4 (см. рис. 3, а–г) с кривыми одинаковой формы для систем № 1, 2 и № 3, 4. Особенность второй группы графиков для поверхностей C5 и C6 (см. рис. 3, д, е) — близкие по форме кривые в центральной части для всех систем.

Кривые изменения σ_i в КТ поверхности C1 ПС керамики систем № 1–4 показаны на рис. 3, а. Видно, что кривые для систем № 1, 2 имеют однотипную сглаженную форму с наименьшими значениями σ_i в КТ11, наибольшими — в КТ1 (для системы № 1) и КТ2 (для системы № 2). Кривые для систем № 3, 4 имеют более сглаженную форму с наименьшими значениями σ_i в КТ13, наибольшими — в КТ1. Установлено, что в поверхности C1 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 333 ($\sigma_{\text{мин}}$) до 765 МПа ($\sigma_{\text{макс}}$) при $\Delta\sigma_i = 432$ МПа и $M_e = 466$ МПа, системы № 2 — от 221 до 610 МПа при $\Delta\sigma_i = 389$ МПа и $M_e = 331$ МПа, системы № 3 — от 623 до 824 МПа при $\Delta\sigma_i = 201$ МПа и $M_e = 675$ МПа, системы № 4 — от 488 до 646 МПа при

$\Delta\sigma_i = 158$ МПа и $M_e = 534$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 1 и 3, наименьшими — системы № 4 и 2 соответственно; системы № 3 и 4 имеют промежуточные значения $\Delta\sigma_i$ и M_e . Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, соответственно в 2,7 и 2 раза. Наибольшим коэффициентом корреляции для σ_i (0,98), значимым на уровне 0,05, характеризуется связь систем № 1, 2, наименьшим (0,83) — связь систем № 1, 4.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности C2 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, б. Видно, что форма кривых для систем № 1 и 2 принципиально отличается от форма кривых для систем № 3 и 4. Кривые для систем № 1, 2 имеют однотипную сглаженную форму, особенностью которой является наибольшая σ_i в КТ22 (для системы № 1) и КТ19 (для системы № 2) с наименьшей σ_i в КТ26 (для системы № 1) и КТ27 (для системы № 2). Кривые для систем № 3, 4

также имеют однотипную сглаженную форму, особенностью которой является наибольшая σ_i в КТ23 и наименьшая в КТ33. В поверхности С2 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 453 до 652 МПа при $\Delta\sigma_i = 199$ МПа и $M_e = 567,5$ МПа, системы № 2 — от 389 до 651 МПа при $\Delta\sigma_i = 262$ МПа и $M_e = 490$ МПа, системы № 3 — от 404 до 679 МПа при $\Delta\sigma_i = 275$ МПа и $M_e = 552,5$ МПа, системы № 4 — от 309 до 540 МПа при $\Delta\sigma_i = 231$ МПа и $M_e = 420,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 3 и 1, наименьшими — системы № 1 и 4 соответственно. Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, соответственно в 1,4 и 1,3 раза. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,98) для σ_i характеризуется связь систем № 3 и 4; связь систем № 1 и 2 имеет коэффициент корреляции 0,88.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С3 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, в. Видно, что форма кривых для систем № 1 и 2 отличается от формы кривых для систем № 3 и 4. Кривые для систем № 1, 2 имеют сглаженную форму с наибольшей σ_i в КТ36 (для системы № 1) и КТ35 (для системы № 2), с наименьшей σ_i в КТ44. Кривые для систем № 3, 4 характеризуются наибольшей σ_i в КТ38 и наименьшей в КТ50. В поверхности С3 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 379 до 690 МПа при $\Delta\sigma_i = 311$ МПа и $M_e = 474$ МПа, системы № 2 — от 308 до 705 МПа при $\Delta\sigma_i = 397$ МПа и $M_e = 393,5$ МПа, системы № 3 — от 423 до 673 МПа при $\Delta\sigma_i = 250$ МПа и $M_e = 535,5$ МПа, системы № 4 — от 321 до 534 МПа при $\Delta\sigma_i = 213$ МПа и $M_e = 398,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 2 и 3, наименьшими — системы № 4 и 2 соответственно. Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, соответственно в 1,9 и 1,4 раза. Связь систем № 1 и 2 (для σ_i) характеризуется коэффициентом корреляции 0,99, систем № 3 и 4 — коэффициентом корреляции 0,94.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С4 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, г. Видно, что форма кривых для систем № 1 и 2 отличается от формы кривых для систем № 3 и 4. Кривые для систем № 1, 2 характеризуются наибольшей σ_i в КТ51 и наименьшей в КТ64. Кривые для систем № 3, 4 имеют наибольшую σ_i в КТ55 и наименьшую в КТ51. В поверхности С4 ПС керамики системы № 1 σ_i изменяется от 300 до 891 МПа при $\Delta\sigma_i = 591$ МПа и $M_e = 447,5$ МПа, системы № 2 — от 185 до 669 МПа при $\Delta\sigma_i = 484$ МПа и $M_e = 331,5$ МПа, системы № 3 — от 175 до 908 МПа при $\Delta\sigma_i = 733$ МПа и $M_e = 696$ МПа, системы № 4 — от 174 до 776 МПа при $\Delta\sigma_i = 602$ МПа и $M_e = 564,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуется система № 3, наименьшими — система № 2. Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, соответственно в 1,2 и 2,1 раза. Связь систем № 1 и 2 (для σ_i) характе-

ризуется коэффициентом корреляции 0,99, систем № 3 и 4 — коэффициентом корреляции 0,98.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С5 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, д. Видно, что на всех кривых присутствует пик в КТ74–КТ75, а их периферийные пики стохастично изменяются. В поверхности С5 системы № 1 σ_i изменяется от 509 до 1274 МПа при $\Delta\sigma_i = 765$ МПа и $M_e = 732,5$ МПа, в системе № 2 — от 788 до 1502 МПа при $\Delta\sigma_i = 714$ МПа и $M_e = 1099,5$ МПа, в системе № 3 — от 189 до 2083 МПа при $\Delta\sigma_i = 1894$ МПа и $M_e = 703,5$ МПа, в системе № 4 — от 592 до 1422 МПа при $\Delta\sigma_i = 830$ МПа и $M_e = 713,5$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 3 и 2 соответственно, наименьшим $\Delta\sigma_i$ — система № 2, наименьшей M_e — система № 3. Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, в 2,7 и 1,6 раза соответственно. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,59) для σ_i имеет связь систем № 1 и 3.

Характер изменения σ_i в КТ поверхности С6 ПС керамики систем № 1–4 показан на рис. 3, е. Видно, что кривые для всех систем имеют практически одинаковую форму с пиком в КТ90–КТ91. В поверхности С6 керамики системы № 1 σ_i изменяется от 417 до 1160 МПа при $\Delta\sigma_i = 743$ МПа и $M_e = 714$ МПа, системы № 2 — от 265 до 1215 МПа при $\Delta\sigma_i = 950$ МПа и $M_e = 631$ МПа, системы № 3 — от 247 до 1110 МПа при $\Delta\sigma_i = 863$ МПа и $M_e = 568$ МПа, системы № 4 — от 258 до 1139 МПа при $\Delta\sigma_i = 881$ МПа и $M_e = 513$ МПа. Наибольшими значениями $\Delta\sigma_i$ и M_e характеризуются системы № 2 и 1, наименьшими $\Delta\sigma_i$ и M_e — системы № 1 и 4 соответственно. Наибольшие значения $\Delta\sigma_i$ и M_e выше, чем наименьшие, соответственно в 1,3 и 1,4 раза. Наибольшим коэффициентом корреляции (0,96) для σ_i характеризуется связь систем № 3 и 4, наименьшим (0,63) — связь систем № 1 и 3.

Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей С1–С6 ПС керамики систем № 1–4 под действием комбинированной нагрузки показаны на рис. 4. Видно, что значения σ_i во всех поверхностях являются нормально распределенными, однако форма кривых распределения σ_i в КТ свидетельствует о существенных различиях в статистических характеристиках для разных систем.

Распределение σ_i в КТ поверхностей С1–С6 ПС керамики системы № 1 показано на рис. 4, а. Установлено, что в поверхности С1 $\sigma_{cp} = 495,3$ МПа при $s = 146,2$, в поверхности С2 $\sigma_{cp} = 557,9$ МПа при $s = 61,4$, в поверхности С3 $\sigma_{cp} = 509,4$ МПа при $s = 115,5$, в поверхности С4 $\sigma_{cp} = 462,7$ МПа при $s = 152,9$, в поверхности С5 $\sigma_{cp} = 806,9$ МПа при $s = 221,8$, в поверхности С6 $\sigma_{cp} = 742$ МПа при $s = 219,7$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s в системе № 1 характеризуется поверхность С5, наименьшими — поверхности С4 и С2 соответственно. Наибольшие значения σ_{cp} и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,7 и 3,6 раза.

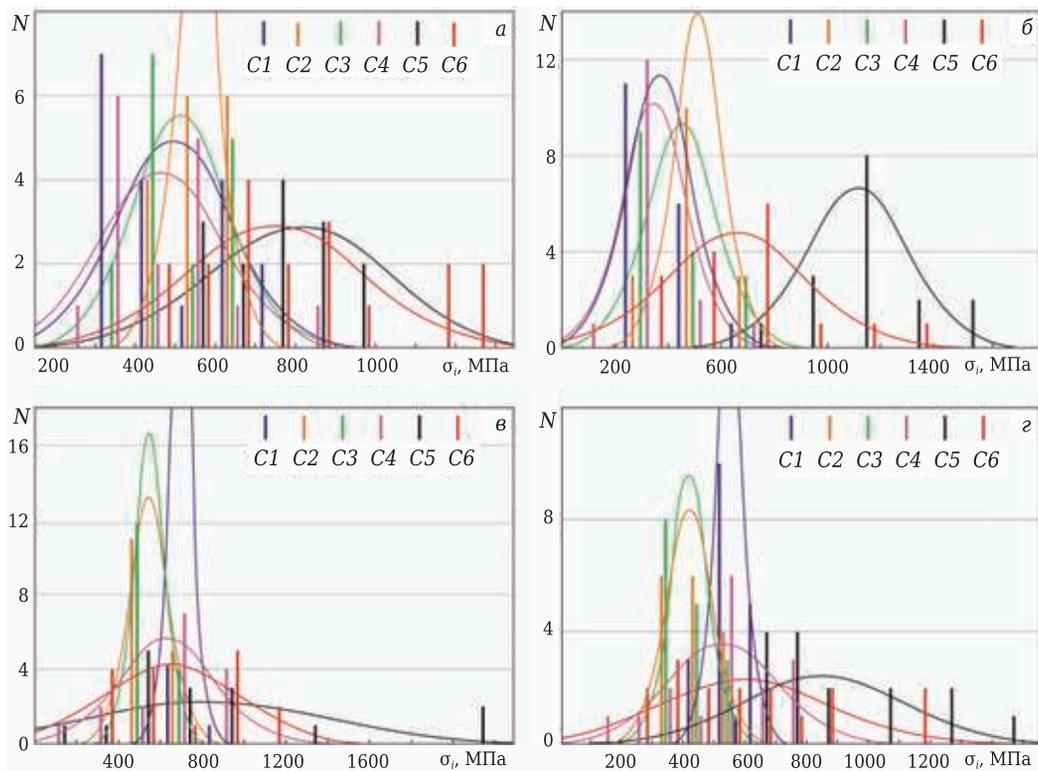


Рис. 4. Гистограммы распределения σ_i в КТ поверхностей C1–C6 керамики систем № 1–4 (а–г) под действием комбинированной нагрузки

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 2 показано на рис. 4, б. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{cp} = 359,7$ МПа при $s = 127,2$, в поверхности C2 — $\sigma_{cp} = 501,4$ МПа при $s = 91,7$, в поверхности C3 — $\sigma_{cp} = 444,9$ МПа при $s = 137,5$, в поверхности C4 — $\sigma_{cp} = 337,2$ МПа при $s = 125,8$, в поверхности C5 — $\sigma_{cp} = 1103,3$ МПа при $s = 192,5$, в поверхности C6 — $\sigma_{cp} = 645,3$ МПа при $s = 268,1$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s в системе № 2 характеризуются поверхности C5 и C6, наименьшими — поверхности C4 и C2 соответственно. Наибольшие значения σ_{cp} и s выше, чем наименьшие, соответственно в 3,3 и 2,9 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 3 показано на рис. 4, в. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{cp} = 694,4$ МПа при $s = 61,2$, в поверхности C2 — $\sigma_{cp} = 541,6$ МПа при $s = 96,8$, в поверхности C3 — $\sigma_{cp} = 542,9$ МПа при $s = 76,8$, в поверхности C4 — $\sigma_{cp} = 624,6$ МПа при $s = 226,2$, в поверхности C5 — $\sigma_{cp} = 815,3$ МПа и $s = 570,7$, в поверхности C6 — $\sigma_{cp} = 651$ МПа при $s = 299,7$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s в системе № 3 характеризуется поверхность C5, наименьшими — поверхности C2 и C1 соответственно. Наибольшие значения σ_{cp} и s выше, чем наименьшие, соответственно в 1,5 и 9,3 раза.

Распределение σ_i в КТ поверхностей C1–C6 ПС керамики системы № 4 показано на рис. 4, г. Установлено, что в поверхности C1 $\sigma_{cp} = 546,3$

МПа при $s = 49,7$, в поверхности C2 — $\sigma_{cp} = 419,3$ МПа при $s = 76,5$, в поверхности C3 — $\sigma_{cp} = 415,1$ МПа при $s = 66,8$, в поверхности C4 — $\sigma_{cp} = 525,9$ МПа при $s = 179,2$, в поверхности C5 — $\sigma_{cp} = 853,6$ МПа при $s = 263,1$, в поверхности C6 — $\sigma_{cp} = 598,7$ МПа при $s = 277$. Наибольшими значениями σ_{cp} и s в системе № 4 характеризуются поверхности C5 и C6, наименьшими — поверхности C3 и C1 соответственно. Наибольшие значения σ_{cp} и s выше, чем наименьшие, соответственно в 2,1 и 5,6 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены основные закономерности распределения напряжений в ПС шлифованной $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -керамики в условиях совместного действия теплового потока, сосредоточенной и распределенной силы. Проанализированы особенности напряженного состояния в разных поверхностях четырех систем керамики. Пики в центральной части кривых σ_i в поверхностях C5–C6 указывают на присутствие в них микроструктурных концентраторов напряжений и, соответственно, на высокую вероятность образования эксплуатационных дефектов в виде несплошностей в этих локальных областях. Обобщенный статистический анализ по системам № 1–4 ПС шлифованной $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiC}$ -керамики показал, что значения σ_i во всех поверхностях можно считать нормально распределенными. При этом системы в разной степени реагируют на

действие комбинированной нагрузки: наибольшей неоднородностью напряжений характеризуется система № 3, наименьшей — система № 4.

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

Библиографический список

1. **Lengauer, M.** Silicon nitride tools for the hot rolling of high-alloyed steel and superalloy wires — crack growth and lifetime prediction / *M. Lengauer, R. Danzer* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28. — P. 2289–2298.
2. **Grigoriev, S. N.** Prospects for tools with ceramic cutting plates in modern metal working / *S. N. Grigoriev, V. V. Kuzin* // Glass and Ceramics. — 2011. — Vol. 68, № 7/8. — P. 253–257.
3. **Григорьев, С. Н.** Перспективы применения инструментов с керамическими режущими пластинами в современной металлообработке / *С. Н. Григорьев, В. В. Кузин* // Стекло и керамика. — 2011. — № 8. — С. 17–22.
4. **Khadera, Iyas.** Characterization of a silicon nitride ceramic material for ceramic springs / *Iyas Khadera, Christof Koplín, Christian Schröder* [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2020. — Vol. 40, № 10. — P. 3541–3554.
5. **Kuzin, V. V.** Increasing the operational stability of nitride-ceramic cutters by optimizing their grinding conditions / *V. V. Kuzin* // Russian Engineering Research. — 2003. — Vol. 23. — № 12. — P. 32–36.
6. **Кузин, В. В.** Повышение эксплуатационной стабильности режущих инструментов из нитридной керамики за счет оптимизации условий их заточки / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2003. — № 12. — С. 41–45.
7. **Zhao, Bin.** High temperature tribological properties of silicon nitride in dry sliding contact against Inconel 718 heated by laser / *Bin Zhao, Iyas Khaderb. Rahul Raga* [et al.] // Wear. — 2019. — Vol. 434/435. — P. 203000.
8. **Kuzin, V. V.** Tribological aspect in technological assurance of ceramic component quality / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 3. — P. 280–283.
9. **Кузин, В. В.** Трибологический аспект в технологическом обеспечении качества керамических деталей / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2019. — № 5. — С. 122–126.
10. **Liu, Ning.** Tribochemical aspects of silicon nitride ceramic sliding against stainless steel under the lubrication of seawater / *Ning Liu, Jianzhang Wang, Beibei Chen* [et al.] // Tribology International. — 2013. — Vol. 61. — P. 205–213.
11. **Kuzin, V. V.** The role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools : Part 1. Macrolevel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. A. Volosova* // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, № 6. — P. 505–510.
12. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 1. Макроуровень / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова* // Трение и износ. — 2014. — № 6. — С. 728–734.
13. **Kuzin, V. V.** Role of the thermal factor in the wear mechanism of ceramic tools. Part 2. Microlevel / *V. V. Kuzin, S. N. Grigoriev, M. Yu. Fedorov* // Journal of Friction and Wear. — 2015. — Vol. 36, № 1. — P. 40–44.

14. **Кузин, В. В.** Роль теплового фактора в механизме износа керамических инструментов. Часть 2. Микроуровень / *В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров* // Трение и износ. — 2015. — № 1. — С. 50–55.
15. **Harrer, Walter.** Influence of surface defects on the biaxial strength of a silicon nitride ceramic — increase of strength by crack healing / *Walter Harrer, Robert Danzer, R. Morrell* // J. Eur. Ceram. Soc. — 2012. — Vol. 32, № 1. — P. 27–35.
16. **Lu, Tao.** Fabrication of high thermal conductivity silicon nitride ceramics by pressureless sintering with MgO and Y₂O₃ as sintering additives / *Tao Lu, Tun Wang, Yingfei Jia* [et al.] // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 17. — P. 27175–27183.
17. **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.
18. **Кузин, В. В.** Технологические особенности алмазного шлифования деталей из нитридной керамики / *В. В. Кузин* // Вестник машиностроения. — 2004. — № 1. — С. 37–41.
19. **Bao, Y.** Strength degradation and lifetime prediction of HP-Si₃N₄/TiC under static load at 1200 °C / *Y. Bao, Z. Jin, L. Sun* // Mater. Lett. — 2000. — Vol. 45, № 1. — P. 27–31.
20. **Maniette, Y.** Fracture toughness and crack bridging of a silicon nitride ceramic / *Y. Maniette, M. Inagaki, M. Sakai* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1991. — Vol. 7, № 4. — P. 255–263.
21. **Westman, Anna-Karin.** Interaction of encapsulation glass and silicon nitride ceramic during HIPing / *Anna-Karin Westman, Hans T. Larker* // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 16. — P. 2739–2746.
22. **Kuzin, V. V.** Correlation of diamond grinding regimes with Si₃N₄-ceramic surface quality / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 58, № 1. — P. 78–81.
23. **Кузин, В. В.** Взаимосвязь режимов алмазного шлифования с состоянием поверхности Si₃N₄-керамики / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 67–70.
24. **Kuzin, V. V.** Production process planning for preparing Si₃N₄-ceramic objects taking account of edge defectiveness / *V. V. Kuzin, S. Yu. Fedorov, S. N. Grigor'ev* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 562–565.
25. **Кузин, В. В.** Проектирование технологических процессов изготовления деталей из Si₃N₄-керамики с учетом требуемой дефектности кромок / *В. В. Кузин, С. Ю. Фёдоров, С. Н. Григорьев* // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 65–68.
26. **Kuzin, V.** A model of forming the surface layer of ceramic parts based on silicon nitride in the grinding process / *V. Kuzin* // Key Eng. Mater. Precision Machining. — 2012. — Vol. 496. — P. 127–131.
27. **Sun, Jian.** Analysis of surface morphology and roughness on Si₃N₄ ceramic grinding / *Jian Sun, Yuhou Wu, Peng Zhou* [et al.] // Academic Journal of Manufacturing Engineering. — 2018. — Vol. 16, № 3. — P. 20–28.
28. **Kuzin, V.** Effect of thermal loading on stresses in defective surface layer of ceramics / *V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Portnoy* // Applied Mechanics and Materials. — 2016. — Vol. 827. — P. 189–192.
29. **Kuzin, V. V.** Evaluation of ceramic tool reliability with a limited number of tests based on established wear criteria / *V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, S. Yu. Fedorov* // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 4. — P. 386–390.
30. **Кузин, В. В.** Оценка надежности керамических инструментов при ограниченном объеме испытаний

на стойкость на основе установленных критериев износа / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, С. Ю. Федоров // Новые огнеупоры. — 2018. — № 7. — С. 66–70.

22. **Kuzin, V. V.** Microstructural model of the surface layer of ceramics after diamond grinding taking into account its real structure and the conditions of contact interaction with elastic body / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 303–308.

Кузин, В. В. Микроструктурная модель поверхностного слоя керамики после алмазного шлифования, учитывающая его реальную структуру и условия контактного взаимодействия с упругим телом / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 5. — С. 59–64.

23. **Kuzin, V. V.** Basic framework for computer-aided engineering of polished ceramic surface layers / V. V. Kuzin, S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 3. — P. 349–354.

Кузин, В. В. Основы компьютерной инженерии поверхностного слоя шлифованной керамики / В. В.

Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 6. — С. 64–69.

24. **Кузин, В. В.** Силовой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si₃N₄-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2020. — № 12. — С. 54–60.

25. **Кузин, В. В.** Тепловой анализ напряженно-деформированного состояния поверхностного слоя шлифованной Si₃N₄-TiC-керамики / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова // Новые огнеупоры. — 2021. — № 1. — С. 61–68.

26. **Kuzin, V.** Method of investigation of the stress-strain state of surface layer of machine elements from a sintered nonuniform material / V. Kuzin, S. Grigoriev // Applied Mechanics and Materials. — 2014. — Vol. 486. — P. 32–35. ■

Получено 05.02.21

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

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
Петербургский институт ядерной физики имени Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Россия

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

Материалы:

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

Явления:

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

Эл. почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377

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 1. Методы исследования

Расчетным путем показана целесообразность веерной загрузки бункеров порошкообразным сыпучим материалом. Предложена конструкция кольцевого загрузочного устройства, использующего эффект Коанда, для снижения пылеобразования. Численно и экспериментально определены рациональные конструктивно-технологические параметры разработанного устройства.

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

ВВЕДЕНИЕ

Процессы загрузки сыпучих материалов сопровождаются значительным пылевыделением, что негативно сказывается на окружающей среде, здоровье человека [1, 2], долговечности оборудования и может привести к взрывам и пожарам [3]. Причинами образования и распространения пыли являются как процесс эжекции воздуха сыпучим материалом [4, 5], так и вторичное пылеобразование при взаимодействии потока с поверхностью [6, 7]. Одним из способов снижения пылеобразования является снижение расхода эжектируемого воздуха [8, 9]. Методам расчета расхода эжектируемого воздуха [10–12], а также изучению процессов увлечения воздуха сыпучим материалом посвящено много научных работ [13–15]. Конструкция загрузочного устройства может существенно влиять на расход эжектируемого воздуха. Организация естественной рециркуляции за счет использования эффекта байпасирования [16, 17] или принудительной рециркуляции [18] позволяет снизить расход эжектируемого воздуха на 40–70 %. Но это усложняет технологию загрузки и мало применимо для загрузки мелкодисперсных сыпучих материалов в бункера.

Значительное влияние на интенсивность пылеобразования оказывают технологические параметры перегрузки: начальная степень исте-

чения, расход материала и транспортирующего воздуха, эжекционное давление, степень заполнения бункера. Конструктивные характеристики бункерных хранилищ (геометрические характеристики бункеров, загрузочных устройств и т. п.) также влияют на пылеобразование. Поэтому с целью снижения количества образующейся пыли целесообразно снижать не только высоту падения, начальный диаметр струи путем загрузки сыпучего материала несколькими струями меньших диаметров, но и предусматривать возможность организации воздушораспределения [19, 20] в полости бункера.

Цель настоящей работы — разработка и расчетно-экспериментальное обоснование конструкции устройства для загрузки бункеров порошкообразным материалом, способствующей меньшему пылеобразованию.

РАСЧЕТ ПО АНАЛИТИЧЕСКИМ ЗАВИСИМОСТЯМ

Для анализа предлагаются три способа загрузки: осесимметричной, плоской и веерной струями. Из классических уравнений пограничного слоя Навье – Стокса [21] для слабозакрученных воздушных изотермических струй для определения поля скоростей при истечении из круглого отверстия (рис. 1, а) получены следующие выражения для относительных продольной \bar{u}_x ($\bar{u}_x = u_x/u_{x0}$), где u_{x0} — скорость воздуха на выходе из патрубка, м/с), поперечной \bar{u}_y ($\bar{u}_y = u_y/u_{x0}$) и окружной \bar{u}_φ ($\bar{u}_\varphi = u_\varphi/u_{x0}$) скоростей:

$$\bar{u}_x = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{32axz^2}}, \bar{u}_y = \frac{2a}{3} \sqrt{\frac{3}{32}} \frac{1}{y} \left(\frac{7}{z} - \frac{1}{z^2} - 3 \right),$$

$$\bar{u}_\varphi = \frac{\eta}{24(axz)^2} \sqrt{\frac{3}{32}}, \quad (1)$$



К. И. Логачёв
E-mail: kilogachev@mail.ru

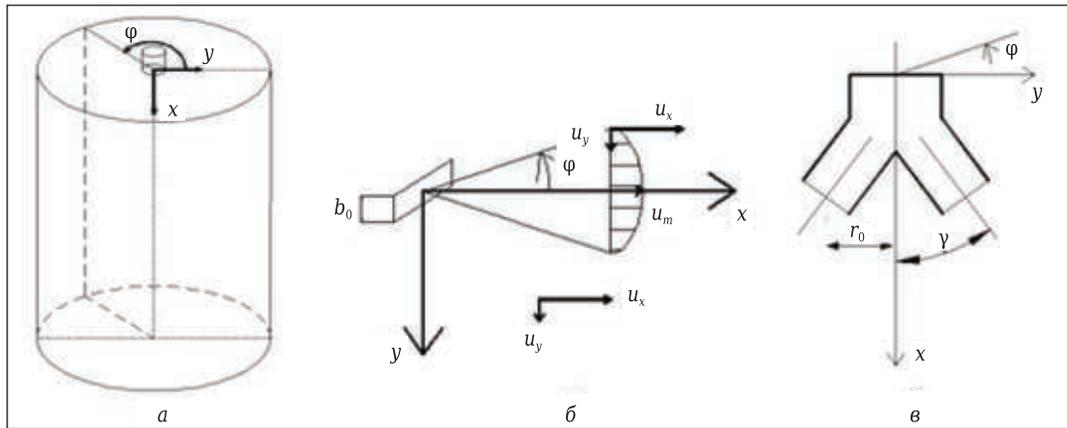


Рис. 1. Схема подачи струи в бункер: а — осесимметричная; б — щелевидная (плоская); в — веерная

где d_0 — диаметр патрубка (начального сечения струи), м; a — экспериментальный коэффициент, учитывающий «турбулентную» структуру струи; \bar{x}, \bar{y} — безразмерные координаты, $\bar{x} = x/d_0, \bar{y} = y/d_0$; η — независимая переменная аффинных преобразований, $\eta = \bar{y}/(a\bar{x})$; $z = 1 + 0,125\eta^2$.

При истечении струи из щелевидного отверстия (плоская струя) (рис. 1, б) расчетные формулы примут вид:

$$\bar{u}_x = \sqrt{\frac{3}{4a}} \frac{1 - \text{th}^2 \eta}{\sqrt{\bar{x}}}, \quad \bar{u}_y = \sqrt{\frac{3a}{4}} \text{th} \eta \left(\frac{1}{2} - \text{th} \eta \right), \quad (2)$$

где \bar{x}, \bar{y} — безразмерные координаты для плоской струи, $\bar{x} = x/b_0, \bar{y} = y/b_0$.

Для веерной струи (рис. 1, в) выражения для расчета поля скоростей:

$$\bar{u}_x = \frac{\sqrt{3\bar{r}_0}}{4a\bar{x}\text{ch}^2\eta}, \quad \bar{u}_y = \sqrt{\frac{3a\bar{r}_0}{4}} \frac{\eta - 0,5\text{sh}(2\eta)}{\bar{x}\text{ch}^2\eta},$$

$$\bar{u}_\phi = \frac{\sqrt{3\bar{r}_0} \bar{r}_0}{4a(\bar{x})^2 \text{tg} \gamma \text{ch}^2 \eta}, \quad (3)$$

где \bar{r}_0 — радиус кольцевой щели (расстояние от оси Oy до начального сечения струи), м; γ — угол наклона вектора скорости выхода.

УСТАНОВКА ДЛЯ НАТУРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемое устройство содержит трубопровод 1, сопло 2, образуемое тором 3 и конусом 4 с вершиной вверх (рис. 2). Предварительно осуществляли настройку устройства путем вертикального пере-

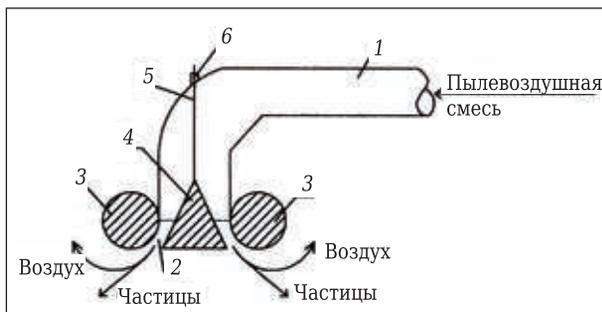


Рис. 2. Загрузочное устройство

мещения стержня 5 и конуса 4: исходя из расхода воздуха, а также вида, плотности и крупности сыпучего материала выбирали рациональную величину зазора между тором 3 и конусом 4, обеспечивающую наибольший угол отклонения потока при исключении возможности забивания сыпучим материалом сопла 2. После проведения настройки положение стержня и конуса закрепляли контргайкой 6. Поверхность тора, согласно эффекту Коанда, способствует «прилипанию» к ней потока воздуха, что соответствует формированию веерной струи. Обеспечиваются снижение уноса частиц системой аспирации и уменьшение вторичного пылеобразования загруженного материала.

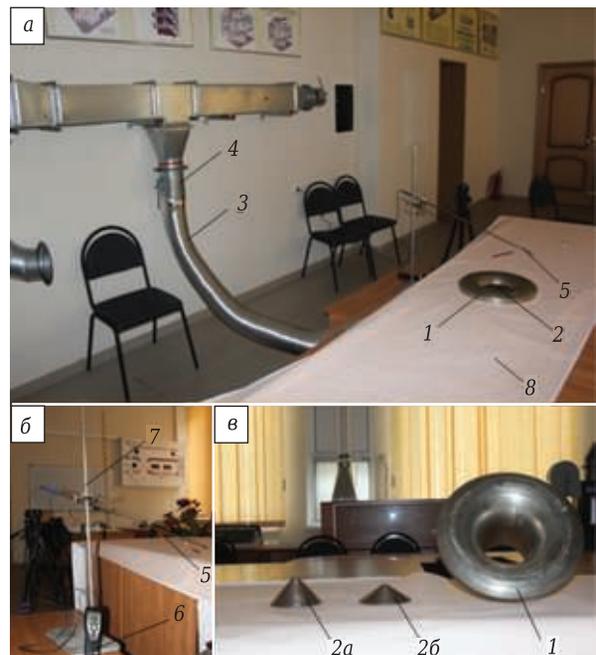


Рис. 3. Экспериментальная установка: а — общий вид; б — измерительный прибор; в — элементы устройства снижения пылеобразования (1 — подающий патрубок с тороидальной поверхностью; 2 — конусный разделитель потока высотой 60 (2а) и 40 мм (2б); 3 — воздухопровод вентиляционной сети; 4 — воздушный регулирующий клапан; 5 — измерительный зонд; 6 — термоанемометр; 7 — штатив; 8 — координатная сетка)

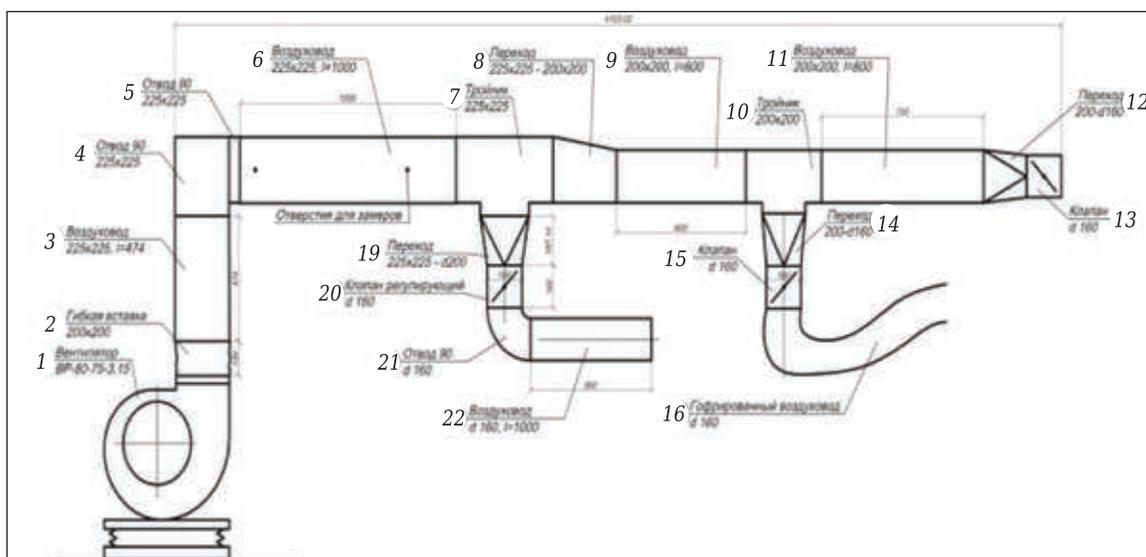


Рис. 4. Нагнетательная ветвь лабораторной вентиляционной сети: 1 — вентилятор ВР-80-75-3,15; 2 — гибкая вставка; 3, 6, 9, 11, 22 — воздуховод; 4, 5, 21 — отвод; 7, 10 — тройник; 8, 12, 14, 19 — переход; 13, 15, 20 — клапан регулирующий; 16 — гофрированный воздуховод

Для исследования динамики воздушных потоков, создаваемых устройством, разработана экспериментальная установка (рис. 3). Она представляет собой воздухораспределитель, состоящий из патрубка с тороидальной поверхностью и конусного разделителя потока, подключенного к вентиляционной сети гибким (гофрированным) воздуховодом.

В качестве побудителя принят вентилятор ВР-80-75-3,15. Регулировка расхода воздуха производится регулирующими клапанами. Для измерения скорости приточного воздуха в точках измерения использовали термоанемометр Testo 425. Измерения производили с помощью зонда с обогреваемой струной. Для исключения возмущения потока зонд установлен в штатив. Для визуализации направления движения воздуха использовали задымление потока. Для упрощения фиксации геометрических характеристик потока на плоскость нанесена координатная сетка с шагом в 1 мм.

Подключение экспериментальной установки к действующей лабораторной вентиляционной сети (рис. 4) позволило количественно регулировать воздушный поток, что обеспечило возможность выполнения замеров при разных эксплуатационных характеристиках.

МЕТОДЫ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выделены факторы, позволяющие учесть максимальное количество геометрических размеров предлагаемого устройства и при этом обеспечить вписывание конуса в тор (рис. 5): $R_1 = R_2 \cdot \sin \alpha$, $H = R_2 \cdot \sin \gamma$, $\sin \gamma = H/R_2$, $\gamma = 180 - \alpha - \beta$, $\sin \alpha = R_1/R_2$.

В качестве отклика принята максимальная v_{max} и средняя v_{med} составляющие проекции скорости на ось X. Измерение скорости осуществляли на расстоянии $2d_{вх}$ от оси тора (рис. 6). Высота

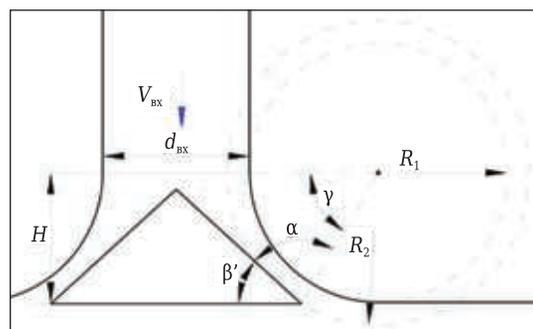


Рис. 5. Основные геометрические характеристики устройства

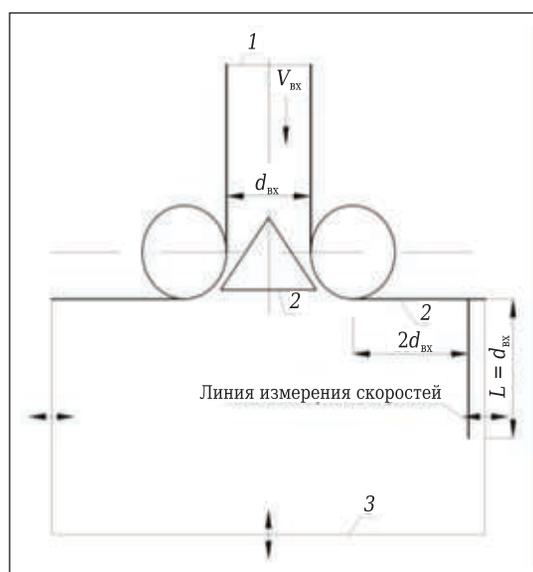


Рис. 6. Граничные условия вычислительного эксперимента: 1 — плоскость входа воздуха; 2 — непроницаемые стенки; 3 — плоскость свободного давления

линии измерения скорости соответствует диаметру подающего патрубка d . Для снижения количества факторов эксперимента зависимость для скорости сгруппирована следующим образом

$$v = f\left(\frac{R_1}{R_2}; \frac{\beta'}{\beta}; \psi\right).$$

В качестве плана эксперимента принят центральный композиционный ортогональный план (ЦКОП). В табл. 1 представлена область факторного пространства выбранного плана эксперимента. Для учета условий работы устройства при разных эксплуатационных характеристиках системы пневмотранспорта замеры повторяли при разных начальных скоростях потока: 5, 15, 25 м/с.

Таблица 1. Область факторного пространства ЦКОП

Факторы	Уровни варьирования					Шаг
	-1,287	-1	0	+1	+1,287	
R_1/R_2	0,610	0,65	0,8	0,95	0,99	0,15
β'/β	0,049	0,15	0,5	0,85	0,95	0,35
ψ	1,240	11,00	45,0	79,00	88,76	34,00

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Согласно схеме (рис. 7), принятой на предприятии, один рукавный фильтр обслуживает блок силосов. На верхней отметке каждого блока железобетонных силосов установлены рукавные фильтры ФРКН-180 с вентиляторами ВДН-9у. Суммарная производительность двух аспирационных установок составляет $Q = 24000 \text{ м}^3/\text{ч}$, что обеспечивает работу фильтров с удельной газовой нагрузкой $1,0 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ (допустимая нагрузка составляет $1,7 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$), при загрузке силосов от трех цементных мельниц и одновременной выгрузке из всех восьми силосов. Сброс уловленной пыли осуществляется непосредственно в силос. Характеристика склада хранения цемента приведена в табл. 2.

Разработанное устройство (рис. 8) состоит из короба, образованного верхней 1 и нижней 2 частями, например трубами различного диаметра, соединенными между собой подвижным соединением (например, телескопическим) для обе-

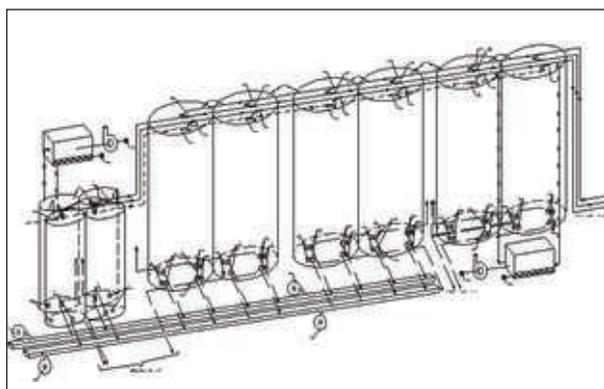


Рис. 7. Схема силосного склада цементного завода

спечения возможности перемещения верхней части и фиксации в промежуточных положениях, и крышки 3, которая неподвижно (например, фланцевым соединением) прикреплена к верхней части короба. К крышке жестко (например, сваркой) прикреплен патрубок 4 для подачи пылевоздушной смеси, а также прикреплен стержень 5, ко второму концу которого жестко прикреплен разделитель потока 6. К нижней кромке нижней 2 части короба жестко прикреплен обтекатель 7, выполненный в виде тела вращения.

Предварительно устройство монтируется в загрузочный проем бункера. При этом крышка

Номер силоса	Количество часов работы в год	Характеристика источника (трубы)		Характеристика выбросов			Характеристика установки обеспыливания			Выбросы (неорганическая пыль (пыль цемента) 70–20 % SiO ₂)				
		высота, м	диаметр, м	скорость, м/с	объем, м ³ /с	температура, °С	тип	коэффициент обеспыливания	средняя	максимальная	г/с	мг/м ³	т/год	валовый выброс по источнику, т/год
1–6	8300	21	0,5	9,48	1,86	30	ФРКН-180	100	98,8	99,5	0,41	220,43	11,414	11,414
7–10	200 300	21	0,5	14,43	2,831	19	ФРКН-180	100	95,7	99,5	1,83	646,4	1,3176	–
11–14	6920	21	0,5	13,94	2,736	40	ФРКН-180	100	98,6	99,5	1,021	360,65	1,1026	2,4202
16	3460	20	1	2,41	1,88	28	6 ЦН-15, ФРКН-180	100	99	99,8	0,33	120,6	6,265	6,265
17	3360 100	20	1	3,71	2,94	38	6 ЦН-15, ФРКН-180	100	99	99,8	0,505	269,6	3,334	3,334
											0,598	203,4	5,737	–
											0,58	197,3	0,1656	–
											0,598	203,4	–	–

3 посредством патрубка 4 для подачи пылевоздушной смеси соединяется с трубопроводом системы пневмотранспорта. Затем осуществляется настройка устройства путем вертикального перемещения нижней 2 части короба вместе с закрепленным на ней обтекателем 7 относительно неподвижных крышки 3, верхней 1 части, стержня 5 и разделителя потока 6. Исходя из расхода воздуха, а также вида, плотности и крупности сыпучего материала выбирается оптимальная величина зазора между обтекателем 7 и разделителем потока 6, обеспечивающая наибольший угол отклонения потока при исключении возможности забивания сыпучим материалом данного зазора. При движении в полости короба пылегазовая смесь, например цементно-воздушная, попадает в зазор между обтекателем 7 и разделителем потока 6. Сыпучий материал под действием сил инерции перемещается к разделителю потока 6, что обеспечивает его смещение в периферийную зону потока, облегчая выход частиц из струи. Струя воздуха, вытекающая из зазора между обтекателем 7 и разделителем потока 6 с высокой скоростью, увлекает окружающий воздух, но поверхность обтекателя 7 препятствует свободному поступлению воздуха с одной стороны струи, способствуя понижению давления у поверхности обтекателя 7 и прилипанию к ней струи воздуха. Поток сыпучего мате-

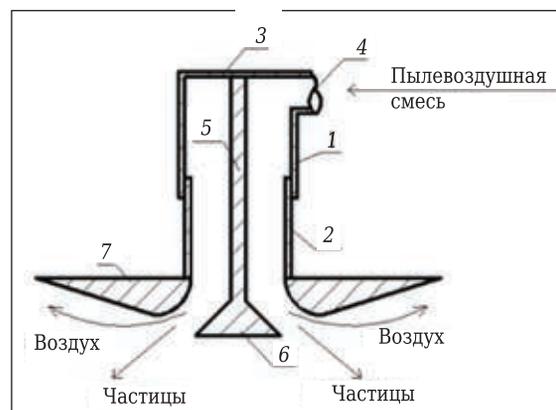


Рис. 8. Модернизированное устройство для снижения пылеобразования при загрузке порошкообразных материалов

риала движется в место складирования, а поток газа разворачивается согласно эффекту Коанда и отводится с помощью устройства для отвода газа любой существующей системой аспирации.

* * *

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (постановка задачи и вывод аналитических зависимостей для струйных течений осуществлено в рамках проекта № 18-79-10025, исследование функционирования разработанных конструкций загрузочных устройств в рамках проекта № 21-19-00010).

Библиографический список

1. **Chan, J.** Dust suppression of phosphate rock: storage, conveyance and shipping / J. Chan, J. Cooke, T. Horvath, S. Aziz // *Procedia Engineering*. — 2012. — Vol. 46. — P. 213–219.
2. Lü, T. Flow field simulation and structure optimization of confined hood at transshipment point of coal conveyor belt / T. Lü, S. Che, C. Guo, X. Wang // *Chinese Journal of Environmental Engineering*. — 2013. — Vol. 7, № 7. — P. 2667–2671.
3. **Cao, W.** The inverse optimization of exhaust hood by using intelligent algorithms and CFD simulation / W. Cao, X. You // *Powder Technology*. — 2017. — Vol. 315. — P. 282–289.
4. **Wang, D.** Study of airflow induced by regular particles in freefall through tubes / D. Wang, X. Li // *Advanced Powder Technology*. — 2020. — Vol. 31, № 1. — P. 169–180.
5. **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.
6. **Wang, Y.** Experimental study of flow regimes and dust emission in a free falling particle stream / Yi Wang, Xiaofen Ren, Jiangping Zhao [et al.] // *Powder Technology*. — 2016. — Vol. 292. — P. 14–22.
7. **Plinke, M. A. E.** Dust generation from handling powders in industry / M. A. E. Plinke, D. Leith, M. G. Boundy, F. Löffler // *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* — 1995. — Vol. 56. — P. 251–257.
8. **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, № 4. — P. 159–169.
9. **Logachev, I. N.** Methods and means of reducing the power requirements of ventilation systems in the transfer of free-flowing materials / I. N. Logachev, K. I. Logachev, O. A. Averkova // *Refract. Ind. Ceram.* — 2013. — Vol. 54, № 3. — P. 258–262.
10. **Логачёв, И. Н.** Способы и средства снижения энергоёмкости аспирационных систем при перегрузке сыпучих материалов / И. Н. Логачёв, К. И. Логачёв, О. А. Аверкова // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 6. — С. 66–70.
11. **Ansart, R.** Dust emission in powder handling: free falling particle plume characterization / R. Ansart, A. Ryck, J. A. Dodds // *Chemical Engineering Journal*. — 2009. — Vol. 152, № 2/3. — P. 415–420.
12. **Wytych, P.** Controlling dust emissions and explosion hazards in powder handling plants / P. Wytych, D. Cook, P. Cooper // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. — 2005. — Vol. 44, № 2. — P. 323–326.
13. **Logachev, I. N.** Refining the method for determining the flow rate of air entrained by freely falling polydisperse loose material / I. N. Logachev, E. N. Popov, K. I. Logachev, O. A. Averkova // *Powder Technology*. — 2020. — Vol. 373. — P. 323–335.
14. **Li, X.** Nonlinear variation influence factors for induced airflow of bulk materials in transfer station. Fenmo Yejin Cailiao Kexueyu Gongcheng / X. Li, Q. Li, D. Zhang [et al.] // *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*. — 2014. — Vol. 19, № 4. — P. 508–513.

14. **Ansart, R.** Dust emission by powder handling: comparison between numerical analysis and experimental results / R. Ansart, A. Ryck, J. A. Dodds [et al.] // Powder Technology. — 2009. — Vol. 190, № 1/2. — P. 274–281.

15. **Liu, Z.** Dust generation and air entrainment in bulk materials handling — a review / Z. Liu, P. Wypych, P. Cooper // Powder Handling and Processing. — 1999. — Vol. 11, № 4. — P. 421–425.

16. **Averkova, O. A.** Air ejection by a flux of particles of a bulk material in a vertical porous pipe with a bypass cylindrical chamber / O. A. Averkova, I. N. Logachev, K. I. Logachev // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2015. — Vol. 88, № 4. — P. 839–853.

17. **Averkova, O. A.** Analytical and experimental study of the air recirculation in a loading porous tube with a combined bypass chamber / O. A. Averkova, I. V. Kryukov, I. N. Logachev, K. I. Logachev // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2017. — Vol. 90. — P. 318–328.

18. **Ovsyannikov, Y. G.** Reducing the power consumption of ventilation systems through forced recirculation / Yu. G. Ovsyannikov, A. B. Gol'tsov, A. S. Seminenko [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57. — P. 557–561.

Овсянников, Ю. Г. Снижение энергоемкости аспирационных систем за счет принудительной рециркуляции / Ю. Г. Овсянников, А. Б. Гольцов, А. С. Семиненко, К. И. Логачёв, В. А. Уваров // Новые огнеупоры. — 2016. — № 10. — С. 64–68.

19. **Xiao, Di.** Investigation of the dust control performance of a new transverse-flow air curtain soft-sealing system / Di Xiao, Xiaochuan Li, Zhenchang Fang [et al.] // Powder Technology. — 2020. — Vol. 362. — P. 238–245. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.11.091>.

20. **Xiao, Di.** Experimental investigation and numerical simulation of small-volume transverse-flow air curtain performances / Di Xiao, Xiaochuan Li, Weidong Yan, Zhenchang Fang // Powder Technology. — 2019. — Vol. 352. — P. 262–272.

21. **Вулис, Л. А.** Теория струй вязкой жидкости / Л. А. Вулис, В. П. Кашкаров. — М. : Наука, 1965. — 431 с. ■

Получено 24.10.20

© А. С. Семиненко, К. И. Логачёв, А. Б. Гольцов, О. А. Аverkova, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



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

26–27 марта 2021 г.
Тайпей, Тайвань

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

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



ABSTRACTS

UDC 621.928.6:519.28

Modes of motion of the medium and universal curves for gravity separation processes

Barskiy E. M. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 3–6.

The separation curves for gravitational separation processes have the property of affinity. This means that with a certain transformation of the coordinate axes, all the experimental values of fractional extraction form a single curve in these coordinates. The values of the ordinates when obtaining such universal curves are called similarity criteria for separation processes. Similarity criteria have been determined for obtaining universal separation curves during separation for particles of different sizes in flows of a mobile medium for different modes: laminar, transient, and turbulent. However, it remains unclear in what boundaries one or another criterion should be applied in specific separation conditions. The article provides an analysis of the physical foundations of the interaction of a solid phase and a mobile flow in different modes of its movement. It is proved that the entire range from laminar to developed turbulent is covered by two similarity criteria. Ill. 3. Ref. 5. Tab. 2.

Key words: separation, affinity, separation curves, modes of motion of the medium, particle size, scope of the criterion.

UDC 621.762.4:669-492].004.052.42

Experimental verification of new compaction equations for fine materials of the mining & metallurgical complex. Part 2. Stage compaction equation

Khudyakov A. Yu., Vaschenko S. V., Bayul K. V., Semenov Yu. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 7–13.

The effectiveness of the new stage compaction equation in identifying and analyzing individual stages of compaction has been assessed. It was found that the newly developed equation correctly and with high accuracy describes the experimental compaction curves, taking into account the periodic nature of the process and allowing us to distinguish the characteristic transition points between stages, while the determination coefficient is close to unity. Based on the use of the basic and stage compaction equations, methods have been developed for determining the stabilizing pressure, briquetting and stiffness of the batch. A new feature is proposed for the energy classification of briquetted materials. Ill. 7. Ref. 18. Tab. 1.

Key words: fine materials, briquetting, modeling, stages of the compaction process, stage compaction equation, stabilizing pressure, briquetting, batch stiffness, energy classification.

UDC 666.762.14+666.762.52]:66.046.44

Stimulation of plasma-spark sintering of mixtures of oxide-non-oxide components by adding a solid solution TaB₂-NbC and through a nickel melt in mixtures of metal powders

Hmelov A. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 14–29.

The article shows the effect of powders mixtures of Ni and Ta, Ni and Zr in relation with sintered solid solution TaB₂-NbC during spark plasma sintering of compositions at pressing loading of 60 MPa in the range 1200–1600 °C on the phase composition, percentage content of Ti, Ta, Zr in the sialon, microstructure, grain sizes of crystalline phases, relative density, linear shrinkage, physical-mechanical properties, linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness of mullite-β-

SiAlON-TiC, mullite-β-SiAlON-c-ZrO₂ samples in this work. Synthesised powders of β-SiAlON and TiC are characterized by intensive crystallization of β-SiAlON and TiC. Sintered by spark plasma method c-ZrO₂ at 1400 °C and solid solution TaB₂-NbC at 1800 °C show intensive crystallization of c-ZrO₂ and (Nb, Ta)C,B phases. Microstructure of solid solution TaB₂-NbC is crystalline, partially nonuniform and almost completely sintered. Sintered samples with additive of Ta and Zr show intensive mullitization, active crystallization of β-SiAlON, (Nb,Ta)C,B, Ni(Nb,Ta), different crystallization of NiTi, NiTa, NiZr and NiZr₂ phases in the range 1200–1600 °C. Microstructures of ceramic phases of samples with additive of Ta more uniformly and densely sintered, particles of NiTi and NiTa are uniformly and densely packed of samples with additive of Ta unlike the variously packed particles of NiTi and NiZr, NiZr and NiZr₂ of samples with additive of Zr. Sintering of compositions with additive of Ta form polydisperse grains compositions of crystalline phases, processed uniformly and intensively. Samples with additive of Ta show active growing and larger values of physical-mechanical properties, higher resistance to the cracking, larger linear correlation of modulus of Elasticity and fracture toughness in the range 1200–1600 °C. Ill. 14. Ref. 18. Tab. 3.

Key words: mullite-β-SiAlON-TiC, mullite-β-SiAlON-c-ZrO₂, solid solution TaB₂-NbC, powders mixtures of Ni and Ta, Ni and Zr, spark plasma sintering, properties.

UDC 666.3:546.822'261

Influence of synthesis parameters on density and phase composition of materials based on Ti₃SiC₂

Bykova A. D., Semenova V. V., Perevislov S. N., Markov M. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 30–34.

Various mixtures of the initial Ti/Si/C, Ti/Si/TiC, Ti/SiC/C, Ti/SiC/TiC, Ti/TiSi₂/TiC and TiH₂/SiC/C powders were used to synthesize Ti₃SiC₂ by sintering at temperatures of 1300 and 1400 °C for 1–5 h. Ti/Si/TiC and Ti/TiSi₂/TiC powders are the best among all powder mixtures for Ti₃SiC₂ synthesis. The amount of the synthesized Ti₃SiC₂ phase for the compositions of these components reaches 98,3 and 90,3 vol. %, at a sintering temperature of 1400 °C for 1 h. Ti₃SiC₂ is synthesized and grows in the form of elongated grains. The influence of the time and temperature of sintering on the formation of the MAX-phase Ti₃SiC₂ from the initial Ti/Si/C powders has been determined. Titanium carbide and a small amount of silicon carbide as intermediate phases are always present in the final products. An excess of silicon contributes to the highest formation of the Ti₃SiC₂ phase. Ill. 3. Ref. 32. Tab. 1.

Key words: MAX-phases, synthesis of Ti₃SiC₂, phase composition.

UDC 544.45,53.091,53.092

Production of ceramic plates based on Al₂O₃-TiB₂ by free SHS compression

Chizhikov A. P., Konstantinov A. S. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 35–39.

Ceramic plates with dimensions of 90×40×7 mm and a density of 3,41 g/cm³ were obtained by the method of free SHS-compression. The resulting plates consist of three phases: aluminum oxide, titanium diboride, and mullite. The plates have a composite structure: a matrix based on Al₂O₃ with titanium diboride particles distributed in it. Also, in

the structure of the obtained plates, whiskers of titanium monoboride with a thickness of about 100 nm were observed. The results of high-temperature tests of plates in the range of 900–1200 °C for 10 h are presented, the dependences of the true rate of weight gain and specific weight gain of samples during the tests are obtained. Ill. 5. Ref. 27. Tab. 2.

Key words: self-propagating high-temperature synthesis, free SHS-compression, composite material.

UDC 669.713.7:621.3.036.5]:658.583

Selection and development of a masonry composition for the installation and repair of the lining of a magnesium diaphragm electrolyzer made of potassium fluoroflogopite

Ignatova A. M., Yudin M. V. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 40–44.

The effectiveness of refractory products made of new improved refractory materials is achieved if, during their installation and repair, a masonry composition is used, the properties of which provide a similar level of heat resistance in the aggressive environment of the electrolyzer as the material of the products. The article establishes the optimal component composition of the masonry mixture for the installation of the lining of a magnesium diaphragm electrolyzer made of potassium fluoroflogopite. It has been proved that the ratio of the mass fraction of fluorine-containing components to the rest of the mass is an indicator that allows characterizing the suitability of masonry mixtures for the installation and repair of products made of potassium fluoroflogopite. Ill. 4. Ref. 8. Tab. 4.

Key words: refractory silicate, electrolysis, fluoroflogopite, masonry composition.

UDC 691.54:66.063.8.086.4

Investigation of mineral hydraulic binders based on the slag-cement system obtained with the use of vortex electromagnetic homogenization

Khaidarov B. B., Suvorov D. S., Lysov D. V., Luchnikova G. G., Druzhinina M. E., Kuznetsov D. V., Bychkov A. V., Burmistrov I. N., Mamulat S. L. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 45–50.

Samples of mineral hydraulic binder and artificial stone based on it were obtained from granulated blast furnace slag and Portland cement M500 using vortex electromagnetic homogenization. The physicochemical characteristics of mineral powders have been investigated: phase and chemical composition, specific surface area, particle size distribution, mechanical properties of artificial stone based on binders of the slag-cement system. It is shown that when introducing into the composition of the developed materials from 10 to 50 wt. % Portland cement, the ultimate compressive strength of the samples varies from 50 to 90 MPa, the density is from 2,1 to 2,5 g/cm³. At the same time, these materials have a low cost due to the use of blast-furnace slag as a raw material, as well as due to the use of an energy-efficient grinding technique. Ill. 5. Ref. 14. Tab. 3.

Key words: granulated blast furnace slag, cement, hydraulic binders, vortex electromagnetic homogenization.

UDC 658.565:666.76]:548.734

Application of X-ray diffraction techniques to quality control of refractories and raw materials

Ivanova T. I., Maslov V. N., Gershkovich S. I., Iksanov F. R., Kovalenko A. A., Tsunaeva A. V., Markelov S. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 51–59.

The majority of refractory materials and raw minerals used for their production are crystalline substances. X-ray diffraction techniques can be successfully applied for qualitative and quantitative determination of their mineral composition and for analysis of those structural features, which are most important in technological process. The paper considers most common types of refractories studied with full-profile Rietveld refinement to reveal the parameters to be controlled during their production. It was concluded that structural properties of mineral phases should be taken into account to affect mechanical properties of the refractory materials. Ill. 9. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: crystalline refractories, raw minerals, X-ray diffraction, qualitative and quantitative phase analysis, Rietveld structural refinement.

UDC 666.3:546.28'171].017:543.57+539.375

Combined analysis of stress-strain state of surface layer of ground Si₃N₄-TiC ceramics

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Volosova M. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 60–66.

The main regularities of the stress state of the surface layer of ground Si₃N₄-TiC ceramic under the combined load are established. The specificity of formation of structural heterogeneity of stress and microstructural stress concentrators, which lead to changes in the structure of ceramics due to the formation of discontinuities, is revealed. Ill. 4. Ref. 26. Tab. 2.

Key words: Si₃N₄-TiC ceramics, surface layer (SL), stress state, combined load, stress intensity, microstructural stress concentrator, discontinuity, computer engineering.

UDC 533.6:628.511.2

Reduced dust generation when loading hoppers with powdered material. Part 1. Research methods

Semenenko A. S., Logachev K. I., Goltsov A. B., Averkova O. A. // *New Refractories*. — 2020. — No 2. — P. 67–72.

The expediency of fan loading of bunkers with powdery bulk material by calculation is shown. The design of an annular charging device using the Coanda effect to reduce dust formation is proposed. The rational design and technological parameters of the developed device are numerically and experimentally determined. Ill. 8. Ref. 21. Tab. 2.

Key words: dedusting, bulk materials, Coanda effect, loading device.

ПОПРАВКА

В журнале «Новые огнеупоры» № 10 за 2020 г. на с. 66 в левой колонке последнее предложение перед разделом «Результаты исследования» следует читать так: «Например, коэффициент K_{212} определяет значение отношения $\sigma_{\text{мин}}$ при **КА** к $\sigma_{\text{мин}}$ при **СА** в поверхности **С2**».