



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 2022



19–20 мая
2022 года

Москва. Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»

Информационная поддержка — журналы
«Новые огнеупоры», «Сталь»

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ОГНЕУПОРЩИКОВ И МЕТАЛЛУРГОВ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ. МЕТАЛЛУРГИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОГНЕУПОРНЫЕ И КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ. СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОГНЕУПОРОВ И КЕРАМИКИ. ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.



Среди постоянных участников и партнеров конференции:

Группа Магнезит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatix GmbH, Elkem GmbH, АО «Боровичский комбинат огнеупоров», ОАО «ДИНУР», Богдановичское ОАО «Огнеупоры», ООО «Кералит», ОАО «Сухоложский огнеупорный завод», ООО НПП «Вулкан-ТМ», ЗАО «НТЦ «Бакор», ООО «ВПО Сталь», ООО «Феррокомплекс», ООО «Дружковский огнеупорный завод», Imerys Metalcasting Germany GmbH, Zschimmer&Schwarz GmbH, Kerneos SA, LAEIS GmbH, Weerulin, ООО «РХИ ВОСТОК», VGH Viktoria Garten, Посель Эрцконтор ГмбХ», Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», ПАО «Северсталь», ЗАО «Росметаллкомплект», ООО «Тайгинский горно-обогатительный комбинат», АО «Уральская Сталь», ПАО «Челябинский металлургический комбинат», ООО «Техпром», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ОАО «Волжский абразивный завод», АО УК «Химический парк Тагил», ООО «Торнадо-Торкрет»

НИТУ «МИСиС», 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4

ТЕЛ.: +7 (963) 665-67-16, E-MAIL: OGNEMET@MISIS.RU, WWW.KOM.MISIS.RU

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. EWAIS (ЕГИПЕТ)
ВЕРЕЩАГИН В. И.	СОКОЛОВ В. А.	GARTEN VICTORIA (ГЕРМАНИЯ)
ВОРОНИНА О. Б.	СОСКОВЕЦ О. Н.	JACEK SZCZERBA (ПОЛЬША)
ГОРБАНЕНКО В. М.	СТОЛИН А. М.	MARTYNENKO VALERY (УКРАИНА)
ГОРОХОВСКИЙ А. М.	СУВОРОВ С. А.	PISCHEK STEFAN PAUL (АВСТРИЯ)
ДАВИДОВ 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. Гагарик, 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@mis.ru



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

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

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

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

Подписано в печать 28.02.22. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,50.
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Кочергина Л. Р., Шевченко С. В., Сарычев Б. А. Влияние конструкции продувочных фурм для донной продувки металла в сталеразливочных ковшах ККЦ на увеличение ее эффективности.....3

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Красный Б. Л., Иконников К. И., Галганова А. Л., Родимов О. И. Перспективные огнеупорные материалы для плавки и спекания сплавов на основе титана и других переходных металлов. Часть I. Синтез цирконата кальция для керамических изделий.....7

Гуламова Д. Д., Жалилов Д., Эшонкулов Э. Б., Бобокулов С. Х., Гуламов Т. И., Саидов Р. М., Бахронов Х. Н. Наноструктурированная низкоомная керамика на основе системы Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, полученная солнечной технологией.....12

Перевилов С. Н. Исследование фазового состава и анализ свойств спеченных и горячепрессованных материалов на основе нитрида кремния.....18

Чернышев И. А., Маслова Е. В., Харитонов Д. В., Анашкина А. А. Факторы, влияющие на спекание и фазовые изменения керамики на основе кварцевого стекла при термообработке.....27

Кулик В. И., Нилов А. С., Богачев Е. А. Высокотемпературные неразъемные соединения керамоматричных композиционных материалов, армированных углеродными волокнами, с аналогичными и другими углеродсодержащими материалами.....32

Курапова О. Ю., Зарипов А. А., Пажельцев В. В., Глухарев А. Г., Конаков В. Г. Твердотельные протонпроводящие мембраны на основе полисурьмяной кислоты.....45

Метленкин Д. А., Киселев Н. В., Хайдаров Б. Б., Хайдаров Т. Б., Бурмистров И. Н., Платов Ю. Т. Идентификация состава гранулированного доменного шлака методом ИК-Фурье спектроскопии.....51

Степанова Е. В., Максимов В. Г., Ивахненко Ю. А. Внутренние дефекты комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон.....56

Никифоров А. С., Приходько Е. В., Кинжибекова А. К., Карманов А. Е. Комплексная оценка остаточного ресурса огнеупорных материалов высокотемпературных агрегатов.....61

ЭКОЛОГИЯ

Давыдов С. Я., Апакашев Р. А., Перепелицын В. А., Федоров С. А. Экологические аспекты переработки техногенных пылеобразных отходов из плавленных силикатно-глиноземистых продуктов.....67

Abstracts.....75

REFRACTORIES IN THE HEAT UNITS

Kochergina L. R., Shevchenko S. V., Sarychev B. A. Influence of the design of purge Furn for the bottom blowing of the metal in the ICC stationary buckets to increase its efficiency.....3

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Krasniy B. L., Ikonnikov K. I., Galganova A. L., Rodimov O. I. Prospective refractory materials for smelting and sintering alloys based on titanium and other transition metals. Part I. Calcium zirconate synthesis for ceramic products.....7

Gulamova D. D., Jalilov D., Eshonkulov E., Bobokulov S., Gulamov T. I., Saidov R. M., Bakhronov H. N. Low temperature nanostructured ceramics on the basis of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system received by solar technology.....12

Perevislov S. N. Investigation of the phase composition and analysis of the properties of sintered and hot-pressed materials based on silicon nitride.....18

Chernyshev I. A., Maslova E. V., Kharitonov D. V., Anashkina A. A. Factors influencing sintering and phase changes during heat treatment of quartz ceramics.....27

Kulik V. I., Nilov A. S., Bogachev E. A. High-temperature propagate compounds of ceramomatic composite materials reinforced with carbon fibers, with similar and other carbon-containing materials.....32

Kurapova O. Yu., Zaripov A. A., Pazheltsev V. V., Glukharev A. G., Konakov V. G. Bulk solid state polyanthimonic acid based proton conducting membranes.....45

Metlenkin D. A., Kiselev N. V., Khaidarov B. B., Khaidarov T. B., Burmistrov I. N., Platov Yu. T. Identification of the composition of the granular domain slag by IR Fourier spectroscopy.....51

Stepanova E. V., Maximov V. G., Ivakhnenko Yu. A. Internal defects of complex threads made of oxide refractory fibers.....43

Nikiforov A. S., Prikhodko E. V., Kinjibekova A. K., Karmanov A. E. Complex assessment of the residual resource of refractory materials of high-temperature aggregates.....61

ECOLOGY

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Perepelitsyn V. A., Fedorov S. A. Environmental of preparation for processing of technogenic dust-like waste from fused silicate-alumina products.....67

Abstracts.....75

Л. Р. Кочергина, С. В. Шевченко (✉), к. т. н. Б. А. Сарычев

ПАО «Магнитогорский металлургический комбинат»,
г. Магнитогорск, Россия

УДК 669.162.221.2

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ПРОДУВОЧНЫХ ФУРМ ДЛЯ ДОННОЙ ПРОДУВКИ МЕТАЛЛА В СТАЛЕРАЗЛИВОЧНЫХ КОВШАХ ККЦ НА УВЕЛИЧЕНИЕ ЕЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ

Приведена информация о разных конструктивных типах огнеупорных изделий, используемых для продувки металла в сталеразливочных ковшах, и ключевых факторах, оказывающих влияние на эффективность. Оценено влияние базовых огнеупорных материалов и качества их изготовления на технологическую работоспособность рассматриваемых изделий. По результатам постоянного мониторинга эффективности продуваемости металла определены конструкционные типы аргонопроводящих узлов, наиболее соответствующие требованиям технологического процесса очистки стали в сталеразливочных ковшах ККЦ ПАО ММК.

Ключевые слова: внепечная обработка металла, сталеразливочный ковш, донная продувка аргоном, термостойкая керамика, щели и капиллярные отверстия, продувочные каналы, обратный клапан.

Внепечная обработка, или вторичная металлургия, — это процесс производства, предназначенный для повышения качества стали путем введения добавок при получении необходимого химического состава и удаления неметаллических включений для достижения высокой чистоты металла. В настоящее время для этих целей используют газовое перемешивание металла в сталеразливочном ковше при помощи донной продувки. Принцип продувки основан на насыщении объема металла в сталеразливочном ковше большим количеством мелких газовых пузырьков. Продувкой решаются две основные задачи — гомогенизация и очистка металла, поэтому продувочная система является ключевым функциональным элементом для осуществления этой технологии. В качестве газа для продувки используют, как правило, аргон, который не участвует в химических реакциях и не растворяется в жидкой стали. В чистом аргоне (99,99 %) не содержится примесей водорода, азота и кислорода. Продувка металла инертным газом позволяет решить многие технологические задачи:

- повышение чистоты стали по неметаллическим включениям;

- увеличение производительности сталеплавильного агрегата за счет повышения скорости химических процессов при внепечной обработке стали;

- осуществление тонкой доводки стали по химическому составу;

- подготовка плавки к последующему процессу разлива путем регулирования температуры разлива в сторону понижения.

Для осуществления поставленных потребителем задач производители разрабатывают и испытывают разные конструкционные виды продувочных фурм. На сегодняшний день в кислородно-конвертерном цехе (ККЦ) ПАО ММК используют продувочную фурму системы TWINS с комбинированной структурой газохода и эффективностью донной продувки 89,7 % (2019 г.). Для достижения данных показателей в последние десять лет в условиях ККЦ ПАО ММК производили интенсивные испытания разных типов и конструкций аргонных продувочных блоков.

ПРОДУВОЧНАЯ ФУРМА СО ЩЕЛЕВОЙ КОНСТРУКЦИЕЙ ГАЗОХОДА

На рис. 1 показана продувочная фурма со щелевой конструкцией газохода (внутренняя часть блока). Для изготовления таких фурм используют высокочистые, высокоплотные и высокопрочные корундовые и корундохромитовые материалы на основе низкоцементных и ультранизкоцементных бетонов. Технология производства продувочных фурм предусматривает обжиг



С. В. Шевченко
E-mail: shevchenko.sv@mmk.ru

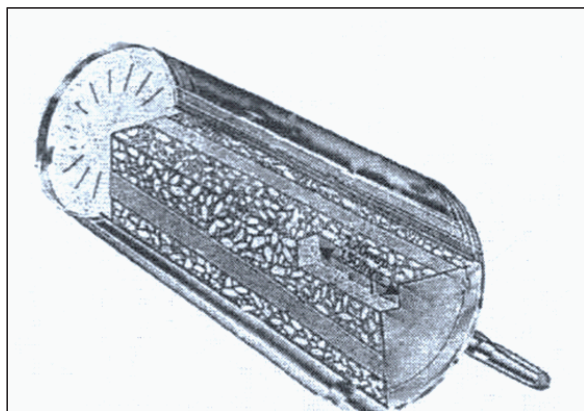
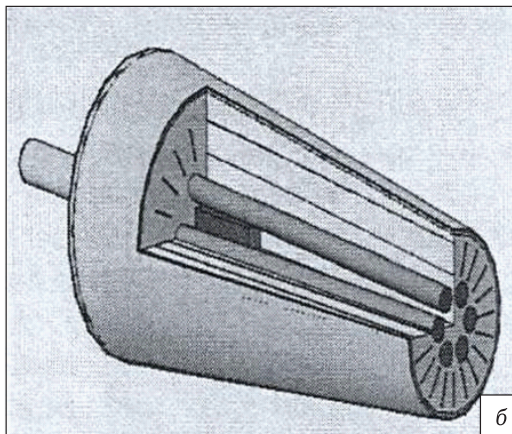


Рис. 1. Продувочная фурма со щелевой конструкцией газохода

при высокой температуре для создания стабильной структуры с хорошей пропускаемостью потока газа, высоким продувочным коэффициентом, хорошей эрозийной и коррозионной стойкостью, продолжительным сроком службы. Данный вид фурм использовали в условиях ПАО ММК серийно до 2013 г. Эффективность донной продувки через фурмы со щелевой конструкцией составляла 81,9 %.

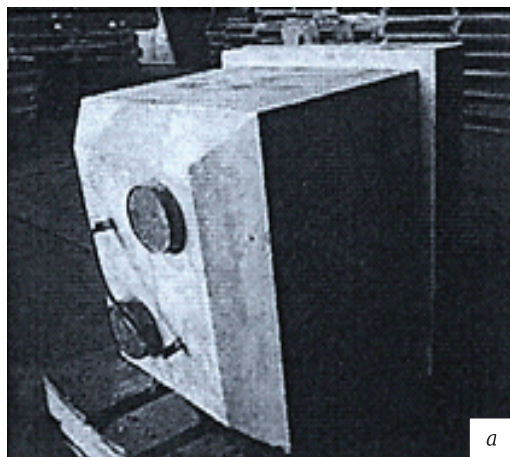


а

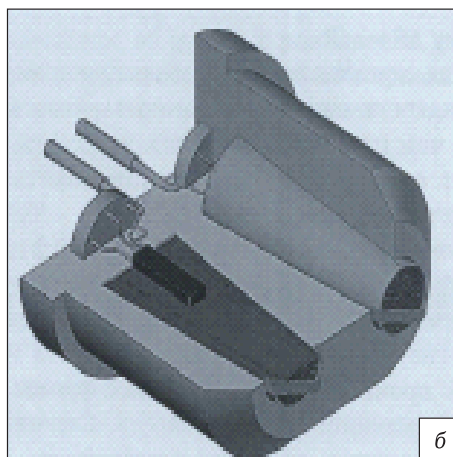


б

Рис. 2. Продувочная фурма с комбинированной структурой газохода (а, б)



а



б

Рис. 3. Донная продувочная фурма TWINS (а, б)

ПРОДУВОЧНАЯ ФУРМА С КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРОЙ ГАЗОХОДА: ЩЕЛИ И КАПИЛЛЯРНЫЕ ОТВЕРСТИЯ (КАНАЛЫ) В КЕРАМИЧЕСКИХ СТЕРЖНЯХ

В качестве материала для изготовления фурмы с комбинированной структурой газохода (рис. 2) применяют высокоогнеупорную и термостойкую керамику с низкой смачиваемостью и малым проникновением в продувочные каналы жидкой стали и шлака, что способствует снижению времени очистки кислородом после разливки, увеличению продувочного коэффициента и стойкости продувочной фурмы.

При данной конструкции продувочной фурмы проникнуть жидкой стали внутрь каналов намного сложнее, так как дополнительное усилие при проникновении жидкости внутрь круглого отверстия должно быть в 2 раза больше, чем при проникновении жидкости внутрь щели.

ДОННАЯ ПРОДУВОЧНАЯ ФУРМА КОНСТРУКЦИИ TWINS (ДВОЙНАЯ)

Донная продувочная фурма TWINS (рис. 3) разработана на основе опыта производства двух продувочных систем, описанных выше и предназначена

для установки в ковши большой вместимости для увеличения объема продуваемого газа, когда работы одной продувочной фурмы недостаточно.

КРУПНОГАБАРИТНЫЕ БЛОКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КОВШАХ БОЛЬШОГО ОБЪЕМА — ГИБРИДНЫЕ ПРОДУВОЧНЫЕ ФУРМЫ

Гибридная фурма состоит из трех отдельно изготавливаемых частей (рис. 4). В центральной части конструкции находится пористая вставка пирамидальной формы с ненаправленной пористостью. В нижней части расположено устройство (обратный клапан) конической формы, предотвращающее проход металла и инфильтрацию шлака и металла. Основное тело продувочной фурмы состоит из огнеупорного бетона.

Пористая часть и переход через предохранительное устройство изготавливают из крупнозернистого высокоглиноземистого материала, который прессуют и далее обжигают при высоких температурах. Бетон производят из высокоглиноземистого материала с добавкой шпинели с целью обеспечения оптимальной коррозионной стойкости. Прорези между пористой и бетонной частями обеспечивают идеальные рабочие характеристики при высоких расходах газа. Прорези расположены только вокруг пористой части, в переходе через предохранительное устройство их нет. Весь подаваемый газ должен проходить через предохранительное устройство, что обеспечивает более надежную защиту, чем в стандартных щелевых пробках. Продувочные фурмы имеют металлический кожух, который состоит из обечайки толщиной 1 мм и донной плиты толщиной 10 мм, изготавливаемых из нержавеющей стали. Данная конструкция фурм может обеспечивать высокую степень продувки и оптимальные эксплуатационные характеристики как при низких, так и при высоких параметрах расхода газа.

Основные параметры оценки донной продувки — эффективность и время работы продувочных фурм — являются расчетными и зависят от

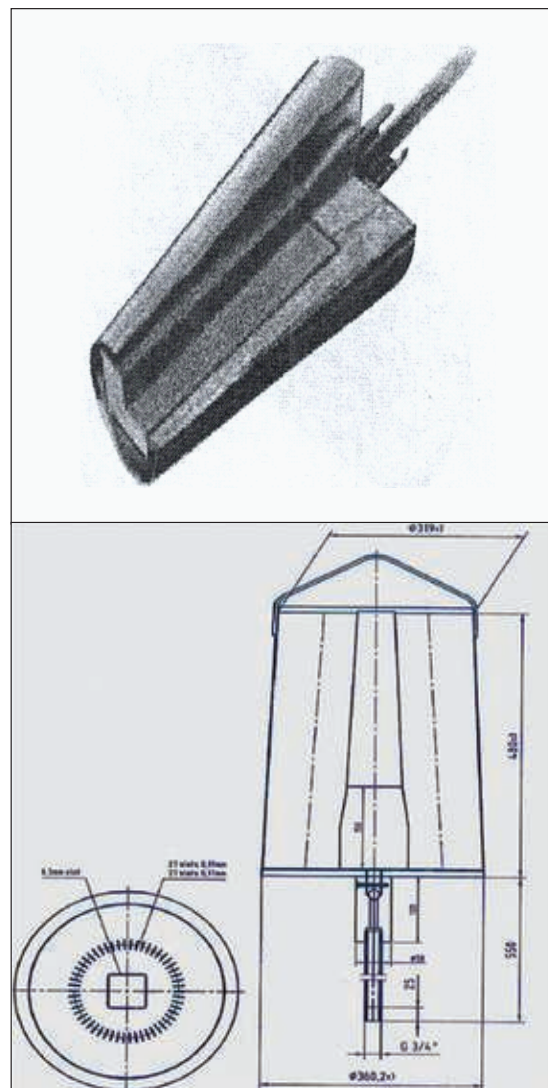


Рис. 4. Гибридная фурма в поперечном разрезе (а, б)

Динамика эффективности донной продувки и технологические параметры эксплуатации сталеразливочных ковшей в ККЦ ПАО ММК

Показатель	2020 г.	2019 г.	2018 г.	2017 г.	2016 г.	2015 г.
Эффективность донной продувки (продуваемость плавков без замечаний), %	93,1	89,7	87,3	93,3	85,6	92,4
Средняя выдержка металла в сталеразливочном ковше за отчетный период (система MES ККЦ «Продувка донных аргоновых пробок»), мин	148,0	150,3	148,6	143,3	142,1	143,8
Средняя стойкость футеровки дна до замены на горячем ремонте, плавки	44,7	46,3	44,5	45,1	42,4	42,0
Среднее время продувки одной плавки, мин/плавку	65,1	63,4	62,3	56,6	56,9	52,9
Общее время продуваемости пробок (без учета замечаний), мин	2711	2767	2628	2388	2307	2150
Необходимое время работы пробок до замены, мин	2906	2933	2771	2549	2409	2221
Фактическое время продуваемости пробок (с учетом замечаний), мин	2521	2480	2290	2228	1976	1991
Гарантированный ресурс пробки, мин	2500	2500	2500	2500	2200	2200

среднего времени обработки одной плавки на агрегатах доводки стали, стойкости футеровки рабочего дна сталеразливочного ковша, а также количества замечаний, отнесенных на слабую донную продувку плавки, либо на ее отсутствие.

Опыт эксплуатации донных продувочных систем разных конструкций, а также анализ параметров эксплуатации сталеразливочных ковшей показал, что в условиях ККЦ ПАО ММК эффективность донной продувки зависит как от качества продувочных фурм, так и от условий использования и обслуживания. К эксплуатационным условиям, оказывающим негативное влияние на рабочий ресурс продувочной пробки, относятся:

- увеличение длительности продувки плавки на агрегатах внепечной обработки стали и выдержки металла в сталеразливочном ковше;
- отсутствие или неудовлетворительное качество проведения тестирования пробок после разливки металла;
- нестабильность эксплуатации сталеразливочных ковшей.

С каждым годом идет повышение требований к продувочным фурмам исходя из условий

эксплуатации как по среднему времени продувки одной плавки, так и по ее стойкости (см. таблицу).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Учитывая требования со стороны потребителей и жесткую конкуренцию на рынке металла, ПАО ММК приходится разрабатывать технологии, обеспечивающие получение марок стали, чистота состава которых играет первостепенную роль. В связи с этим приходится ужесточать эксплуатацию сталеразливочных ковшей с минимизацией замечаний по продуваемости пробок. Для этих целей ведется постоянный поиск новых конструктивных решений продувочных фурм совместно с различными поставщиками и испытываются новые виды огнеупорных материалов, используемых в аргонных блоках. На текущий момент в условиях ККЦ ПАО ММК серийно применяются донные продувочные фурмы конструкции TWINS (двойные), показавшие наибольшую эффективность, и параллельно с этим совместно с компаниями RHI, PRCO, Vesuvius проводятся испытания гибридной продувочной пробки и системы быстрой замены.

Библиографический список

1. **Очагова, И. Г.** Мировая практика производства и применения огнеупоров в сталеплавильном производстве / И. Г. Очагова // Новые огнеупоры. — 2000. — № 4. — С. 117–119.
2. **Шварц, К.** Изучение проникновения жидкого металла в продувочные пробки / К. Шварц, О. Краус // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 4/5.

3. **Бурмистрова, Е. В.** Огнеупоры для продувки металла аргоном в сталеразливочных ковшах ОАО «ММК» / Е. В. Бурмистрова, Р. И. Абдрахманов // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 5–9. ■

Получено 19.10.2021

© Л. Р. Кочергина, С. В. Шевченко,
Б. А. Сарычев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

ЛИТМАШ

ЛИТМАШ. РОССИЯ-2022

21–23 июня 2022 г.

Международная выставка машин, оборудования, технологий и продукции металлургической промышленности

Организаторы:
«МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ ГМБХ» (ГЕРМАНИЯ)
ООО «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ МОСКВА» (РОССИЯ)
ООО «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» (РОССИЯ)

ЭКСПОЦЕНТР
МОСКВА

www.expocentr.ru

Д. т. н. Б. Л. Красный, к. т. н. К. И. Иконников (✉), А. Л. Галганова,
О. И. Родимов

ООО «НТЦ «Бакор», Москва, г. Щербинка, Россия

УДК 666.3.022.1:546.831.4

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПЛАВКИ И СПЕКАНИЯ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА И ДРУГИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. Часть 1. Синтез цирконата кальция для керамических изделий

Представлены сведения о цирконате кальция, рассмотрены области его применения и способы получения. Установлено, что наиболее простым и экономически эффективным является твердофазный синтез из карбоната кальция и диоксида циркония. Проведена термообработка смеси исходных порошков при разных температурах, установлено, что для полноты синтеза достаточно 1300 °С в течении 4 ч. Полученный порошок обладает активностью к спеканию и пригоден для изготовления технической керамики и огнеупоров, в том числе для плавки и спекания материалов из титана и титановых сплавов.

Ключевые слова: цирконат кальция, титановые сплавы, твердофазный синтез.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с интенсивным развитием авиастроения и ракетостроения, атомной и зеленой энергетики, судостроения, медицинской, пищевой и химической промышленности потребность в изделиях из титана и титановых сплавов, получаемых в том числе с помощью аддитивных технологий, непрерывно растет. Титан и сплавы на его основе при высоких температурах являются чрезвычайно агрессивными и химически взаимодействуют со всеми традиционными огнеупорными материалами и металлами [1–3]. Таким образом, возникает потребность в огнеупорных химически инертных керамических изделиях нового поколения. Наиболее перспективным материалом для данных целей является цирконат кальция CaZrO_3 [1–6].

Цирконат кальция образуется в двойной системе $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ (рис. 1) [7–10]. Кристаллическая структура относится к типу перовскитов. Низко-

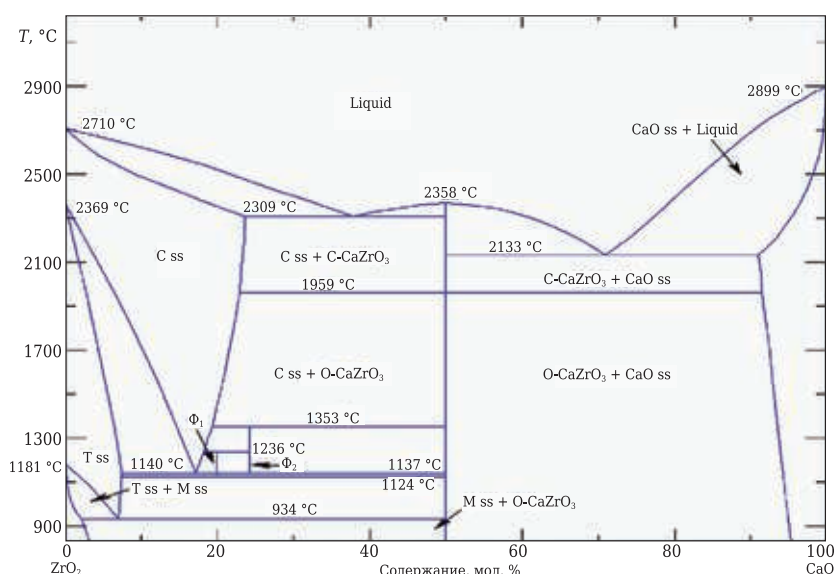


Рис. 1. Диаграмма состояния ZrO_2-CaO [7–10]

температурная модификация имеет орторомбическую кристаллическую решетку. При 1750 °С происходит полиморфное превращение из орторомбического CaZrO_3 в кубический. Элементарная ячейка орторомбического CaZrO_3 состоит из четырех формульных единиц, а кубического из одной [11]. CaZrO_3 имеет относительно высокую температуру плавления (2345 °С), небольшой ТКЛР ($6,5 \cdot 10^{-6} - 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [12], высокие механические характеристики (~300 МПа) [13] и химическую стойкость [14], а также инертность при контакте с расплавами и шлаками, содержащими щелочные и щелочноземельные оксиды [15].



К. И. Иконников
E-mail: konst@ntcbakor.ru

Керамику на основе CaZrO_3 применяют для механических фильтров [16]. Вследствие хорошей ионной проводимости и устойчивости к высоким температурам CaZrO_3 используют при изготовлении сенсоров для определения содержания кислорода и водорода в расплавах металлов [14, 17–19]. Из него производят диэлектрическую керамику [20, 21] и затворы в полевых транзисторах [22–25]. Также широко нашли применение огнеупорные материалы на основе CaZrO_3 , в том числе для плавки титана и титановых сплавов [1–6, 26–30].

Таблица 1. Характеристика исходных компонентов

Показатель	Микрорамор марки КМ-2	Диоксид циркония марки ЦрО (1 сорт)	Метацирконат кальция
Нормативно-техническая документация	ТУ 5716-001-32524584–2014	ГОСТ 21907–76	ТУ 6-09-2214–77, изм.1–3
Содержание основного компонента	98,07	99,34	99,66
D_{50} , мкм	2,0	5,1	6,4
$\Delta m_{\text{прк}}$ после 1000 °С, %	42,9	0,3	0,2

СИНТЕЗ ЦИРКОНАТА КАЛЬЦИЯ

Существует несколько способов синтеза CaZrO_3 : твердофазный синтез смеси CaO и ZrO_2 прокаливанием при 1300–1500 °С [31–38], электроплавка смеси CaO и ZrO_2 при 2200–2300 °С [39], синтез CaO и ZrO_2 в ионном расплаве или в присутствии легкоплавких модификаторов [40–43], золь-гель синтез [44], соосаждение из раствора с последующей прокалкой [45, 46], сжигание с использованием органических соединений [21, 46]. Наиболее простым и доступным способом получения в промышленном масштабе является получение из CaO и моноклинного ZrO_2 .

В табл. 1 и на рис. 2 представлены характеристики исходных компонентов, а также коммерческого образца метацирконата кальция.

Диоксид циркония марки ЦрО (1-й сорт) представлен в виде дезагрегированных частиц от субмикронных размеров до 50 мкм, микрорамор марки КМ-2 — от 0,1 до 5 мкм. Метацирконат кальция представлен в виде плотных агрегатов размерами от 1 до 40 мкм.

Для определения температуры синтеза CaZrO_3 из смеси исходных порошков микрорамора и диоксида циркония проводили дифференциально-термический анализ на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter (рис. 3). Материалы взяты в стехио-

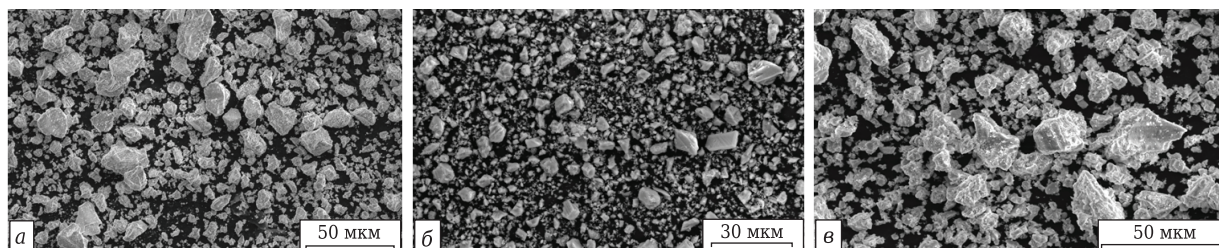


Рис. 2. Микрофотографии исходных порошков: а — диоксид циркония марки ЦрО; б — микрорамор марки КМ-2; в — метацирконат кальция

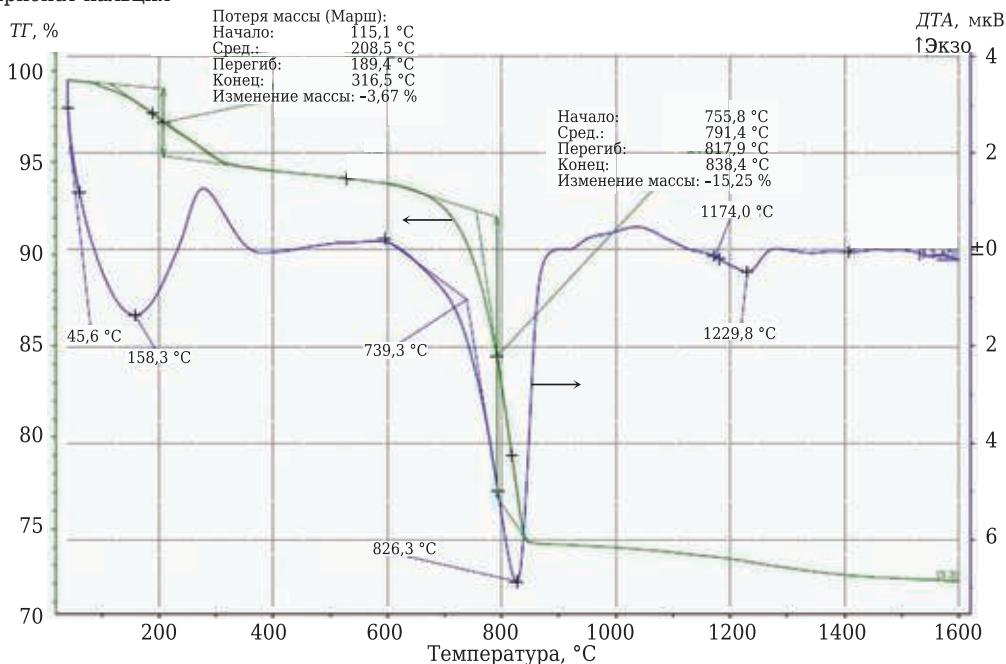


Рис. 3. Результаты ДТА смеси материалов в стехиометрическом соотношении

метрическом соотношении согласно диаграмме состояния (см. рис. 1) с учетом $\Delta m_{\text{прк}}$.

Свободная вода уходит в интервале 45,6–158,3 °С, декарбонизация порошка микро-рамора идет при 739,3–826,3 °С. Пик теплового эффекта, соответствующий твердофазному синтезу химического соединения, 1229,8 °С. По данным литературы и ДТА было принято решение провести синтез в интервале от 1100 до 1400 °С.

Для синтеза CaZrO_3 навески CaO и моноклинного ZrO_2 смешивали в шаровой мельнице, футерованной полиуретаном, с использованием мелющих элементов в виде керамических шаров. Порошки после сухого смешивания гранулировали, помещали в тигель для термообработки. Обжиг проводили в печи сопротивления с выдержкой при конечной температуре 3 ч. Для оценки полноты протекания синтеза использовали РФА на рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 с применением трубки с хромовым анодом и бета-фильтром (рис. 4). При 1100 °С твердофазный синтез не происходит, при 1200 °С проходит не полностью, а при 1300 и 1400 °С полностью завершен. Морфология порошков после термообработки показана на рис. 5.

При 1100 °С полученный порошок представляет собой зерна ZrO_2 , покрытые микрочастицами извести. При 1200 °С появляются кристаллы CaZrO_3 . После термообработки при 1400 °С материал представляет собой довольно прочный спек, после 1300 °С — рыхлые агрегаты, которые

легко поддаются механическому измельчению. Для дальнейшей работы CaZrO_3 синтезировали при 1300 °С.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛА НА СТОЙКОСТЬ К ТИТАНСОДЕРЖАЩИМ МАТЕРИАЛАМ

Методом полусухого прессования на гидравлическом прессе при давлении 100 МПа из-

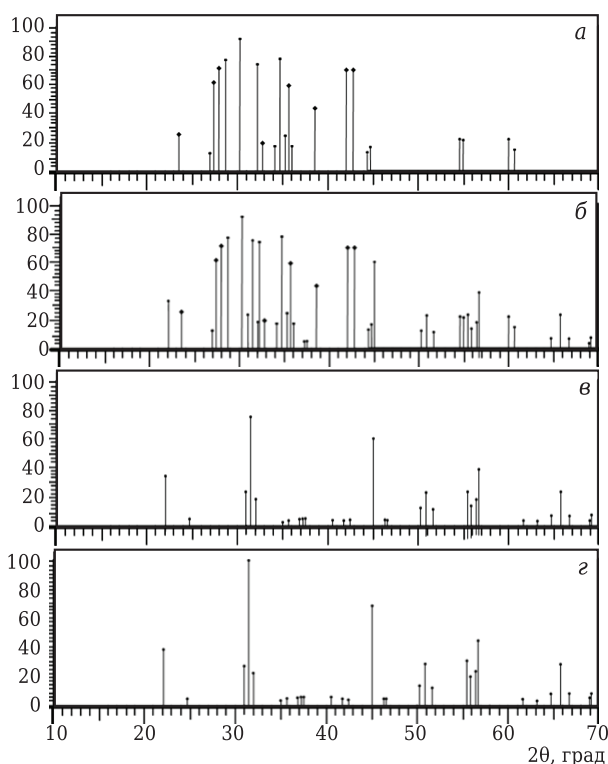


Рис. 4. Штрих-рентгенограммы смеси порошков, прокаленных при 1100 (а), 1200 (б), 1300 (в) и 1400 °С (г): ♦ — CaO ; ■ — $m\text{-ZrO}_2$; ● — CaZrO_3

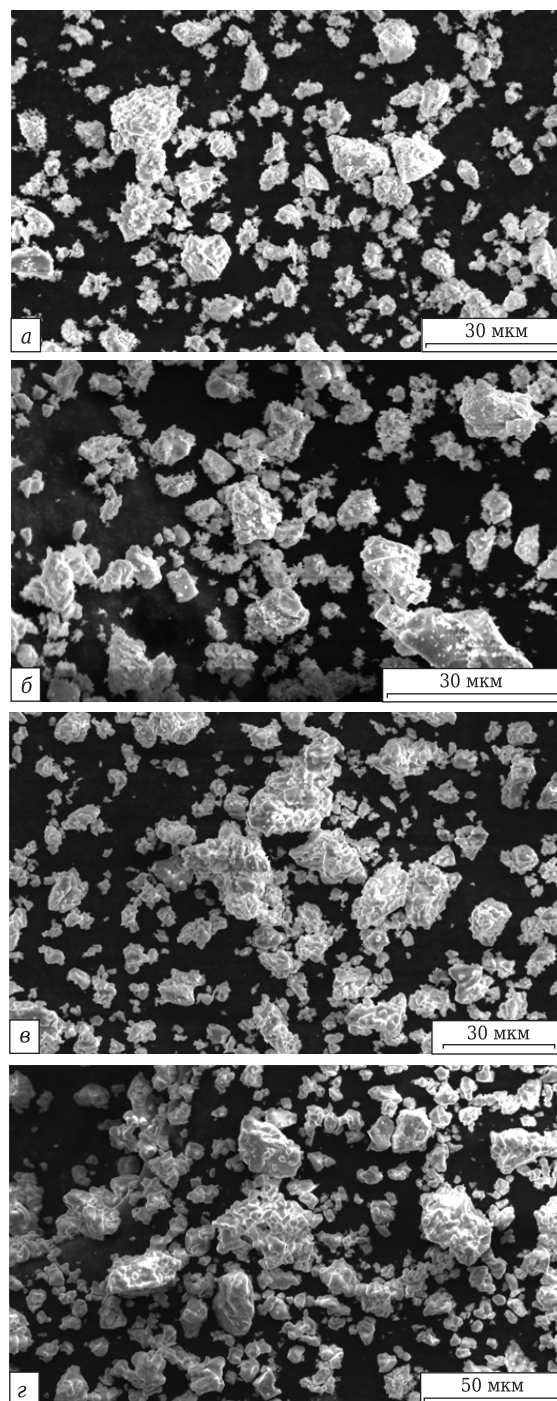


Рис. 5. Микрофотографии порошков, термообработанных при 1100 (а), 1200 (б), 1300 (в) и 1400 °С (г)

Таблица 2. Свойства керамических материалов

Исходный материал	Открытая пористость, %	Кажущаяся плотность, г/см ³	Линейная усадка, %	Предел прочности при сжатии, МПа
Коммерчески доступный цирконат кальция	11,4	4,01	12,3	215
Предварительно синтезированный в лаборатории цирконат кальция при 1300 °С в течение 3 ч	2,5	4,32	10,1	298

готовили образцы — цилиндры диаметром и высотой 30 мм. Для сравнения также изготовили изделия из коммерческого порошка метацирконата кальция. После прессования образцы обжигали в газовой печи при 1650 °С с выдержкой 5 ч.

Синтезированный порошок позволяет получить более плотные изделия в сравнении с коммерческими материалами (табл. 2).

Для оценки стойкости материала к агрессивным металлам из полученного порошка методом полусухого прессования отформованы образцы в виде тигля. Испытания изделий проводили в ООО «Метсинтез» (г. Тула). В тиг-

гле проводили спекание заготовки из порошков Ti–Ni–Hf и Ti–Zr–Nb в вакууме от 1270 до 1600 °С. На всем протяжении испытания взаимодействие с материалом тигля отсутствовало. В аналогичных случаях при использовании керамики на основе корунда, диоксида циркония и оксида магния, а также при использовании молибдена происходило припекание заготовки (химическое взаимодействие) к керамике.

Представленный в работе способ позволяет синтезировать порошок CaZrO₃, перспективный для изготовления керамики и огнеупорных изделий, в том числе для плавки и спекания материалов на основе титана и его сплавов.

Библиографический список

1. **Schafföner, S.** Investigating the corrosion resistance of calcium zirconate in contact with titanium alloy melts / S. Schafföner, C. G. Aneziris, H. Berek, B. Rotmann, B. Friedrich // J. Eur. Ceram. — 2015. — Vol.35, № 1. — P. 259–266.
2. **Kim, S. K.** Investment casting of titanium alloys with CaO crucible and CaZrO₃ mold / S. K. Kim, T. K. Kim, M. G. Kim, T. W. Hong, Y. Kim // Lightweight Alloys for Aerospace Applications. — 2001. — P. 251–260.
3. **Schafföner, S.** Refractory castables for titanium metallurgy based on calcium zirconate / S. Schafföner, T. Qin, J. Fruhstorfer, C. Jahn, G. Schmidt, H. Jansen, Christos G. Aneziris // Mater. Des. — 2018. — Vol. 148. — P. 78–86.
4. **Klotz, U. E.** Investment casting of titanium alloys with calcium zirconate moulds and crucibles / U. E. Klotz, C. Legner, F. Bulling [et al.] // Int. J. Adv. Manuf. Technol. — 2019. — Vol. 103. — P. 343–353.
5. **Schafföner, S.** Advanced refractories for titanium metallurgy based on calcium zirconate with improved thermomechanical properties / S. Schafföner, J. Fruhstorfer, C. Faßauer, L. Freitag, C. Jahn, C. G. Aneziris // J. Eur. Ceram. Soc. — 2019. — Vol. 39, № 14. — P. 4394–4403.
6. **Schafföner, S.** Reactions of alkaline earth zirconate refractories with titanium alloys / S. Schafföner // MATEC Web of Conferences. — 2020. — Vol. 321, № 10012. — P. 1–11.
7. **Nadler, M. R.** Preparation and properties of calcium zirconate / M. R. Nadler, E. Fitzsimmons // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 6. — P. 214–217.
8. **Резницкий, Л. А.** Термодинамические свойства титанатов, цирконатов и гафнатов щелочноземельных металлов / Л. А. Резницкий, А. С. Гузей // Успехи химии, выпуск 2. — 1978. — Т. XLVII. — С. 177–211.
9. **Du, Y.** Thermodynamic calculation of the zirconia-calcia system / Y. Du, Z. Jin, P. Huang // J. Am. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 75, № 11. — P. 3040–3048.

10. Phase Equilibria Diagrams [Электронный ресурс]. — Электрон. дан. и прогр. — ACerS-NIST. — CD-ROM Database. — Version 3.1.0.
11. **Iano, R. G.** Temperature and atmosphere influence during combustion synthesis of metal oxide (nano) powders: Habilitation Thesis. — Politehnica University of Timisoara, Faculty of Industrial Chemistry and Environmental Engineering, 2015. — P. 105.
12. **Koopmans, H. J. A.** Powder neutron diffraction study of the perovskites CaTiO₃ and CaZrO₃ / H. J. A. Koopmans, G. M. H. Van de Velde, P. J. Gellings // Acta Crystallogr. — 1983. — № 39. — P. 1323–1325.
13. **Hou, T. I.** Mechanical properties and microstructure of Ca₂SiO₄–CaZrO₃ composites / T. I. Hou, W. M. Kriven // J. Am. Ceram. Soc. — 1994. — Vol. 77, № 1. — P. 65–72.
14. **Rog, G.** Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells / G. Rog, M. Dudek, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko // Electrochim. Acta. — 2002. — Vol. 47, № 28. — P. 4523–4529.
15. **Serena, S.** Corrosion behavior of MgO/CaZrO₃ refractory matrix by clinker / S. Serena, M. A. Sainz, A. Caballero // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 8. — P. 2399–2406.
16. **Suzuki, Y.** New uniformly porous CaZrO₃/MgO composites with three-dimensional network structure from natural dolomite / Y. Suzuki, P. E. D. Morgan, T. Ohji // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2091–2093.
17. **Janke, D.** Oxygen probes based on calcia-doped hafnia or calcium zirconate for use in metallic melts / D. Janke // Metall. Trans. — 1982. — Vol. B 13, № 2. — P. 227–235.
18. **Yajima, T.** Proton conduction in sintered oxides based on CaZrO₃ / T. Yajima, H. Kazcoka, T. Yogo, H. Iwahara // Solid State Ionics. — 1991. — Vol. 47, № 3/4. — P. 271–275.

19. **Gonenli, I. E.** Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO_3 powders / I. E. Gonenli, A. C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 13/14. — P. 2563–2567.
20. **Pollet, M.** Vibrational spectroscopy study of the lattice defects in CaZrO_3 ceramics / M. Pollet, M. Daturi, S. Marinell // J. Eur. Ceram. Soc. — 2004. — Vol. 24, № 6. — P. 1805–1809.
21. **Prasanth, C. S.** Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics / C. S. Prasanth, H. P. Kumar, R. Pazhani, S. Solomon, J. K. Thomas // J. Alloys. Comp. — 2008. — Vol. 464, № 1/2. — P. 306–309.
22. **Yu, T.** Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 dielectric thin films for high-k applications / T. Yu, W. Zhu, C. Chen, X. Chen, R.G. Krishnan // Physica B. — 2004. — Vol. 348, № 1–4. — P. 440–445.
23. **Qiu, X. Y.** Thermal stability and dielectric properties of ultrathin CaZrO_x films prepared by pulsed laser deposition / X. Y. Qiu, H. W. Liu, F. F. Fang, M. J. Ha, X. H. Zhou // Appl. Phys. A. — 2005. — Vol. 81, № 7. — P. 1431–1434.
24. **Qiu, X. X. Y.** Interfacial properties of high-k dielectric CaZrO_x films deposited by pulsed laser deposition / X. X. Y. Qiu, H. W. Liu, F. Fang, M. J. Ha, Z. G. Liu, J.-M. Liu // Appl. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 88, № 18. — Article № 182907.
25. **Schafföner, S.** Fused calcium zirconate for refractory applications / S. Schafföner, C. G. Aneziris, H. Berek, J. Hubálková, A. Priesse // J. Eur. Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 33, № 15/16. — P. 3411–3418.
26. **Baudín, C.** Mechanical behaviour of MgO-CaZrO_3 -based refractories for cement kilns / C. Baudín, P. Pena, Á. Obregón, J. L. Rodríguez-Galicia // Advances in Science and Technology. — 2010. — Vol. 70. — P. 47–52.
27. **Schafföner, S.** Influence of in situ phase formation on properties of calcium zirconate refractories / S. Schafföner, J. Fruhstorfer, C. Faßauer, L. Freitag, C. Jahn, C. G. Aneziris // Journal of the European Ceramic Society. — 2017. — Vol. 37, № 1. — P. 305–313.
28. **Freitag, L.** Silica-free investment casting molds based on calcium zirconate / L. Freitag, S. Schafföner, N. Lippert, C. Faßauer, C. G. Aneziris, C. Legner, U. E. Klotz // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 9. — P. 6807–6814.
29. **Lu, M.-W.** Investigation of the interactions between titanium and calcium zirconium oxide (CaZrO_3) ceramics modified with alumina / M.-W. Lu, K.-L. Lin, C.-C. Lin // Process. Appl. Ceram. — 2019. — Vol. 13, № 1. — P. 79–88.
30. **Vassen, R.** Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover // J. Am. Ceram. Soc. — 2000. — Vol. 83, № 8. — P. 2023–2028.
31. **Jahn, C.** Investigation of calcium zirconate formation by sintering zirconium dioxide with calcium hydroxide / C. Jahn, S. Schafföner, C. Ode, H. Jansen, C. G. Aneziris // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 10. — P. 11274–11281.
32. **Nadler, M. R.** Preparation and properties of calcium zirconate / M. R. Nadler, E. S. Fitzsimmons // J. Am. Ceram. Soc. — 1955. — Vol. 38, № 6. — P. 214–217.
33. **Iwahara, H.** Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates / H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki // Solid State Ion. — 1993. — Vol. 61, № 1–3. — P. 65–69.
34. **Шуменко, В. Н.** Взаимодействие бадделеита с окисью и карбонатом кальция / В. Н. Шуменко, В. А. Коленкова, М. Н. Дорохина // Изв. вузов Цвет. мет. — 1974. — № 3. — С. 96–100.
35. **Келер, Э. К.** О реакциях взаимодействия в твердых фазах двуокиси циркония с окисями магния, кальция и бария / Э. К. Келер, Н. А. Година // Огнеупоры. — 1953. — № 9. — С. 416–426.
36. **Бойс, Г. В.** Взаимодействие ZrO_2 с карбонатами щелочноземельных металлов / Г. В. Бойс, Е. И. Гундин, Н. А. Михайлова [и др.] // Неорг. мат. — 1976. — Т. 12, № 3. — С. 456–460.
37. **Rog, G.** Calcium zirconate: preparation, properties and application to the solid oxide galvanic cells / G. Rog, M. Dudek, A. Kozłowska-Rog, M. Bucko // Electrochim. Acta. — 2002. — Vol. 47, № 28. — P. 4523–4529.
38. **Pat. 1420103 CN, Int. Cl.7 C 04 B 35/48, 35/484.** Method for producing electric smelting calcium zirconate / Song Z., Li Q., Ma D., Wen J., Yuan F., Deng S.; Zhenzhong Electric Smelting Zi. — № 2001145519; appl. 27.12.01; publ. 28.05.03.
39. **Беляев, И. Н.** Синтез титанатов и цирконатов щелочноземельных металлов из карбонатов и диоксидов в присутствии ионных расплавов / И. Н. Беляев, В. И. Лупейко, И. Налбандян, Т. И. Ефремова // Журн. неорг. химии. — 1979. — Т. 24, № 4. — С. 881–884.
40. **Li, Z.** Low-temperature synthesis of CaZrO_3 powder from molten salts / Z. Li, W. E. Lee, S. Zhang // J. Am. Ceram. Soc. — 2007. — Vol. 90, № 2. — P. 364–368.
41. **Fazli, R.** The effects of raw materials particle size and salt type on formation of nano- CaZrO_3 from molten salts / R. Fazli, M. Fazli, F. Golestani-fard, A. Mirhabibi // Ceram. Int. — 2013. — Vol. 38, № 7. — P. 5775–5781.
42. **Lee, W. J.** Decreasing of CaZrO_3 sintering temperature with glass frit addition / W. J. Lee, A. Wakahara, B. H. Kim // Ceram. Int. — 2005. — Vol. 31, № 4. — P. 521–524.
43. **Yu, T.** Preparation and characterization of sol-gel derived CaZrO_3 dielectric thin films for high-k applications / T. Yu, W. G. Zhua, C. H. Chen, X. F. Chen, R. G. Krishnan // Phys. B. — 2004. — Vol. 348, № 1–4. — P. 440–445.
44. **Brzezinska-Miecznik, J.** Barium zirconate ceramic powder synthesis by the coprecipitation-calcination technique / J. Brzezinska-Miecznik, K. Haberko, M. M. Bucko // Mater. Lett. — 2002. — Vol. 56, № 3. — P. 273–278.
45. **Gonenli, E.** Chemical synthesis of pure and Gd-doped CaZrO_3 powders / E. Gonenli, A. C. Tas // J. Eur. Ceram. Soc. — 1999. — Vol. 19, № 13/14. — P. 2563–2567.
46. **Ianos, R.** Solution combustions synthesis of calcium zirconate, CaZrO_3 , powders / R. Ianos, P. Barvinschi // J. Solid St. Chem. — 2010. — Vol. 183, № 3. — P. 491–496. ■

Получено 07.10.21

© Б. Л. Красный, К. И. Иконников,
А. Л. Галганова, О. И. Родимов, 2022 г.

Д. х. н. Д. Д. Гуламова (✉), Д. Жалилов, Э. Б. Эшонкулов,
С. Х. Бобокулов (✉), Т. И. Гуламов, Р. М. Саидов, Х. Н. Бахронов

Институт материаловедения АН РУз, Ташкент,
Республика Узбекистан

УДК 666.3:538.94]:523.9-7

НАНОСТРУКТУРИРОВАННАЯ НИЗКООМНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O, ПОЛУЧЕННАЯ СОЛНЕЧНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ

Представлена актуальность разработки «расплавных» технологий для получения высокотекстурированной сверхпроводящей объемной керамики. Сопоставлены основы расплавного метода Р. J. McGinn, основанного на медленном охлаждении расплава при поддержании плоского фронта кристаллизации, и энергосберегающей технологии (Solar Fast Alloys Quenching-T), основанной на градиентных условиях плавления и закалки расплава. Приведены результаты исследований микроструктуры, фазового состава прекурсоров и сверхпроводящей керамики номинальных составов $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 9, 20$). Установлено, что электросопротивление гомофазной керамики в интервале 80–320 К составляет 0,004–0,007 Ом.

Ключевые слова: расплавная технология, Большая солнечная печь, солнечная энергия, сверхпроводящая керамика $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 9, 20$), микроструктура, фазовый состав.

Возможность применения сверхпроводящих Bi/Pb-купратов в энергетике не только для длинномерных, но и для объемных изделий представляет интерес для разработки технологий изготовления сверхпроводящей объемной керамики. После открытия Беднорца и Мюллера было синтезировано множество сверхпроводящих фаз [1–6]. Однако выяснилось, что традиционные керамические технологии непригодны для получения массивной высокотекстурированной сверхпроводящей керамики из-за образования гранулярной структуры с разориентированными межкристаллитными границами, сложности создания слоистой ориентированной морфологии, когерентных межзеренных границ и необходимости устранения ряда проблем, препятствующих получению высокотемпературных сверхпроводящих объемных изделий и сверхпроводящих фаз, имеющих сверхпроводимость при комнатной температуре.

Более перспективными представлялись «расплавные» методы и разные модификации на их основе. При некоторых недостатках расплавных технологий (трудность проведения

перитектической реакции из-за образования промежуточных фаз, необходимость поддержания плоского фронта кристаллизации, выбор инертного материала для тигля и др.) эти технологии позволяют улучшить сверхпроводящие, транспортные и магнитные свойства керамики за счет формирования ее высокой плотности, малоугловых межкристаллитных границ, текстуры, высокой плотности дефектов и сил пиннинга*. Преимущества и возможности расплавной технологии показаны Р. J. McGinn [7] на примере синтеза сверхпроводника Y-123 и купратов Bi/Pb 2212 с применением медленной кристаллизации расплава. При этом получена микроструктура, в которой медленным охлаждением расплава в кристаллографическом направлении [001] минимизированы дефекты по оси с. Варьированием условий охлаждения расплава получена текстура в базовой плоскости соединения Y-123 и уменьшены высокоугловые межзеренные границы.

Одну из модификаций «расплавного» метода представляют стеклокристаллические технологии. Они позволяют получить высокую гомогенность, пониженную сегрегацию, увеличить взаимную растворимость компонентов, фиксировать аморфные и метастабильные фазы [8]. Из стеклокристаллических прекурсоров возможно формирование изделий сложного про-

✉
Д. Д. Гуламова
E-mail: gulamova@uzsci.net

С. Х. Бобокулов
E-mail: siroj-1705@mail.ru

* Пиннинг (pinning) — эффект, проявляющийся при закреплении вихрей Абрикосова на дефектах в сверхпроводниках (Примеч. авт.).

филя. В последние годы разработана технология Solar Fast Alloys Quenching-T, или (SFAQ-T)-технология получения Bi/Pb-сверхпроводящей керамики на основе получения расплава в резко градиентных температурных условиях и его быстрого направленного охлаждения. С применением (SFAQ-T)-технологии синтезированы наноструктурированные стеклокристаллические прекурсоры и на их основе получена высокотекстурированная сверхпроводящая керамика с критической температурой T_c выше 2000 K [9–12]; нагрев осуществляется концентрированным солнечным излучением плотностью 420–480 Вт/см².

Солнечная энергосберегающая технология имеет следующие преимущества:

- осуществляется быстрая и полная реакция между исходными веществами;
- высокая чистота процесса за счет отсутствия загрязнения от материала тигля и технологического оборудования;
- равновесное парциальное давление и избыточная растворимость кислорода позволяют стабилизировать Cu^{2+} ;
- простота процесса закалки расплава;
- высокий температурный векторный градиент в расплаве [13, 14].

(SFAQ-T)-технология, основанная на использовании солнечной энергии, представляет интерес для развития новых принципов обработки расплава и получения высокотекстурированных плотных прекурсоров и сверхпроводящей объемной керамики с высокой концентрацией дислокаций, дефектов упаковки, т. е. центров пиннинга, создания субмикро- и наномикроструктуры с когерентными межзеренными границами [13]. Синтез солнечной технологией сверхпроводящих фаз с T_c 262 и 295 K в ряду $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3\div 20$) [12] позволил надеяться на возможность получения стабильных в обычных условиях Bi(Pb)-

сверхпроводящих фаз с высокой критической температурой и керамики с низким электросопротивлением на основе этих фаз. Настоящая работа направлена на получение текстурированной сверхпроводящей объемной керамики на основе стеклокристаллических прекурсоров ряда $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 9, 20$).

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ И СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

Прекурсоры для получения керамики готовили из смесей порошков оксидов: Bi_2O_3 , PbO , SrSO_3 , CaO , CuO квалификации ч. в соотношениях, соответствующих формуле $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 20$). Шихты плавил в Большой солнечной печи (Паркент) при плотности прямой солнечной радиации 400–420 Вт/см². Градиент температуры в ванне расплава между фронтальной поверхностью расплава, подвергаемой воздействию солнечного излучения, и водоохлаждаемой подложкой составлял 1400–12 °С. Закалку расплава осуществляли направленным отводом тепла. Керамические образцы — диски диаметром 11–26 и толщиной 1,5–3,0 мм готовили из прекурсоров по керамической технологии: помол до размера зерен менее 60 мкм, одноосное прессование при давлении 2300–3800 дН, обжиг при (846 ± 2) °С в течение 44 ч на воздухе в печи SNOL-1200 с автоматической регулировкой температурного режима.

Микроструктуру образцов исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver NEXT (модель ACM-550, Agilent Technologies, США) и электронном микроскопе Zeiss, фазовый состав — на дифрактометре ДРОН-УМ1 (Cu K_α -излучение, Ni-фильтр) и на рентгеновском дифрактометре XRD-6100. Электросопротивление керамики в интервале 77–325 K измеряли четырехконтактным резистивным методом. Серебряные контак-

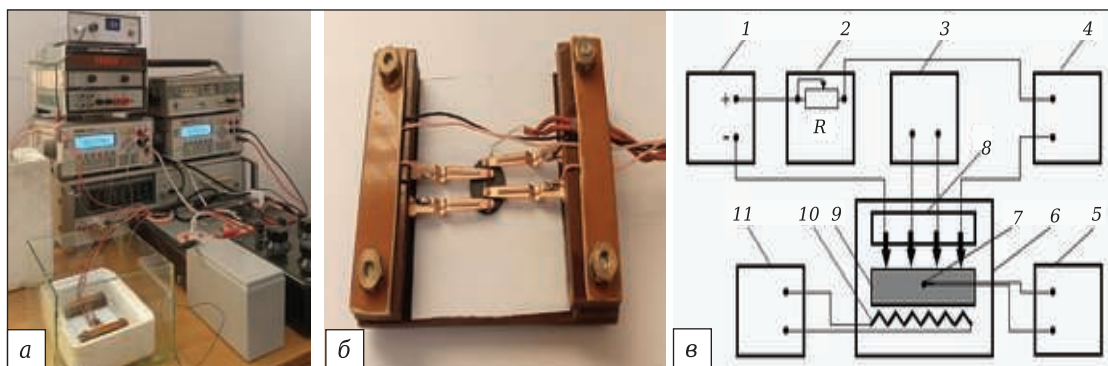


Рис. 1. Установка для измерения электросопротивления четырехконтактным методом (а), держатель образца (б) и блок-схема (в): 1 — источник постоянного тока; 2 — магазин электросопротивления; 3 — устройство для измерения разности электрических потенциалов; 4 — устройство для измерения силы тока с автоматическим определением полярности; 5 — устройство для измерения напряжения термопары; 6 — измерительная камера; 7 — термопара; 8 — четырехзондовая головка; 9 — образец; 10 — нагреватель; 11 — источник напряжения резистивного нагревателя

ты наносили растиранием серебряной пасты на поверхность керамического образца. Расстояние между внутренними электродами около 2,5 мм, между наружными 10 мм. Электрические характеристики регистрировали цифровым мультиметром Rigol DM3058E ($U = \pm 0,015\%$, $I = \pm 0,055\%$). Температуру измеряли хромель-копелевой термопарой, градуированной в кипящей и ледяной воде; контрольная термопара — хромель-алюмелевая. Точность измерения температуры $\pm 2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ГОСТ Р 8.585–2001). Установка для измерения электросопротивления в интервале 80–320 К, держатель образца и блок-схема показаны на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс плавления шихты в водоохлаждаемой камере в Большой солнечной печи (Паркент) показан на рис. 2, а. Прекурсоры, полученные закалкой расплава в солнечной печи, показаны на рис. 2, б–г: иглы длиной 4–12 мм и толщиной менее 0,2 мм, хрупкие пластинки неправильной формы толщиной менее 1 мм и сферолиты диаметром 0,1–3 мм.

Форма и размеры прекурсоров зависели от степени перегрева расплава и условий закалки. Перегрев расплава и, соответственно, снижение вязкости, достигнутое увеличением плот-

ности лучистого потока до 680 Вт/см^2 , позволили уменьшить толщину пластинок до 0,3 мм и увеличить количество иглолок и микросфер; при перегреве расплава на $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ количество иглолок и сферолитов увеличилось примерно на 3,2 отн. %. Многослойные прекурсоры-пластинки (рис. 3, а) состоят из ориентированных в одном направлении наноразмерных кристаллитов в аморфной фазе (рис. 3, б). Векторная ориентация кристаллитов обусловлена направленным односторонним воздействием источника нагрева — концентрированного солнечного потока, резким градиентом в ванне расплава и в процессе закалки. Нанокристаллиты имеют слоистое строение. Структура кристаллита-зародыша (рис. 3, в) представляет собой параллельные, плотно соединенные друг с другом наноразмерные слои.

Рентгенограмма прекурсора-пластинки номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$ показала (рис. 4) присутствие рентгеноаморфной фазы (гало) и сверхпроводящих фаз Bi/Pb 2201, 2212, 2223 (следы). Идентифицировать примесные фазы затруднительно из-за очень слабой интенсивности рефлексов. Образование низкотемпературных сверхпроводящих фаз 2201 и 2212 хорошо сопоставляется с характером их образования из расплава (2201) и в области субсолидуса (2212) согласно диаграмме состояния

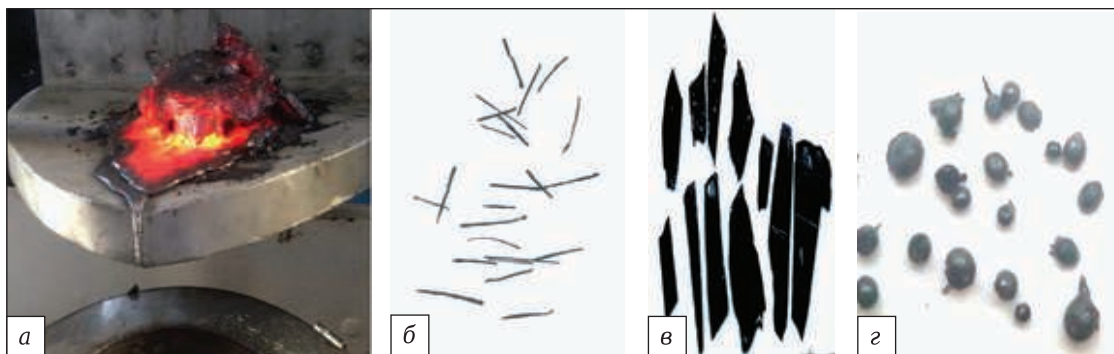


Рис. 2. Плавление шихты номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$ в Большой солнечной печи (а) и прекурсоры, полученные по (SFAQ-T)-технологии: иглы (б), пластинки (в) и сферолиты (г)

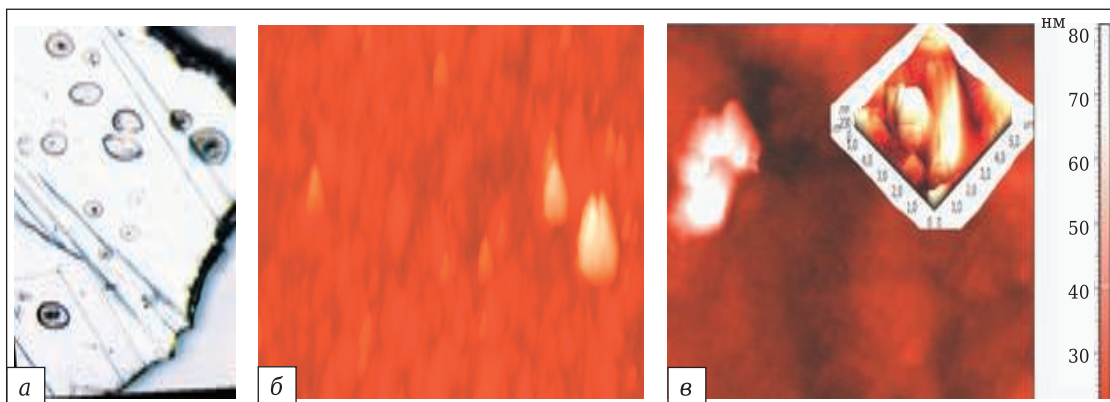


Рис. 3. Пластинчатое строение прекурсора-пластинки (а), нанокристаллиты в прекурсоре-пластинке (б), блок кристаллитов и нанослойное строение блока (в, выделенный фрагмент)

[15], тогда как присутствие высокотемпературной сверхпроводящей фазы Bi/Pb 2223, образующейся по перитектической реакции, трудно объясняется крайне неравновесными условиями плавления и закалки расплава. Можно предположить образование фазы 2223 и возможных фаз-гомологов ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ по иному механизму, отличающемуся от механизма, описанного в публикациях [3, 7, 8].

Микроструктура керамики, полученной из стеклокристаллических прекурсоров-пластинок, представляет собой направленные наноразмерные слои, плотно соединенные между собой (рис. 5, а, б). Влияние предыстории, т. е. свойств прекурсора, следует из сопоставления микроструктуры прекурсора (см. рис. 3, в) и керамики. Наноразмерная пластинчатая морфология зародышей-прекурсоров сохраняется в слоистой структуре керамики, что указывает на их взаимную связь. Слоистые зародыши-кристаллиты прекурсоров представляют основу, на которой образуются наноразмерные пластины сверхпроводящих фаз-гомологов.

По данным рентгенограммы (рис. 6), согласно результатам идентификации [16–18], фазовый состав керамики из стеклокристаллических прекурсоров представлен фазами-гомологами ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3\div 20$). Фазам-гомологам соответствовали серии рефлексов с близкими значениями 2θ (см. рис. 6, фрагменты а–с). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные для фаз ряда $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 3\div 20$) по крайним рефлексам, ограничивающим группу с близкими значениями 2θ , составляли: $a_{n=20} = 3,8890 \text{ \AA}$, $b_{n=20} = 3,8310 \text{ \AA}$, $c_{n=20} = 142,3574 \text{ \AA}$, $a_{n=3} = 3,7873 \text{ \AA}$, $b_{n=3} = 3,8421 \text{ \AA}$, $c_{n=3} = 49,5158 \text{ \AA}$ [19]. На рентгенограмме (см. рис. 6) в скобках указаны индексы $[h k l]$ фазы номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$. Предполагали, что фазы-гомологи ряда между номиналами ($n = 3\div 20$) имеют сходные системы отражений, как показано на рис. 6 (см. фрагменты а–с).

Результаты исследований электрофизических свойств прекурсоров-пластинок и керамики показаны на рис. 7. Хрупкость пластинок не позволила измерить электросопротивление R четырехконтактным методом, поэтому было исследовано изменение напряжения методом магнитной индуктивности в интервале 80–320 К [19]. Кривая на рис. 7, а показывает начало перехода примерно при 115 К, характерное для фазы Bi/Pb 2223 [4, 5, 8]. Почти линейный участок в интервале 140–180 К ($U \sim 4 \text{ мВ}$) переходит в область «скачков» и к падению напряжения при 210–230 К до 2 мВ. После резкого подъема напряжения примерно до 4,5 мВ оно ступенчато снижается примерно до 1,5 мВ в интервале комнатных температур 300–320 К. Зависимости U и R керамики, полученной из прекурсоров (847 °С, 26 ч), показаны на рис. 7, б, в.

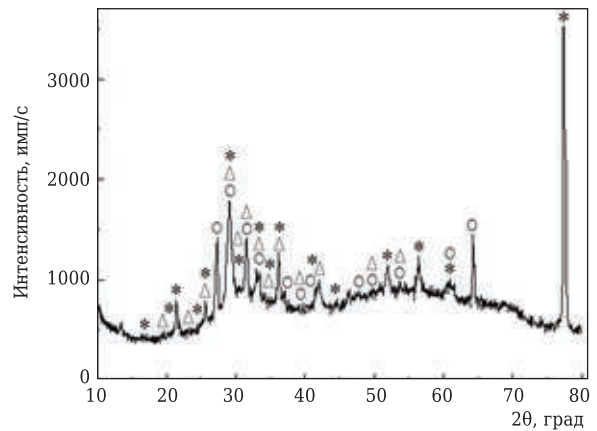


Рис. 4. Рентгенограмма прекурсора номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$, полученного по (SFAQ-T)-технологии: * — 2201; O — 2212; Δ — 2223

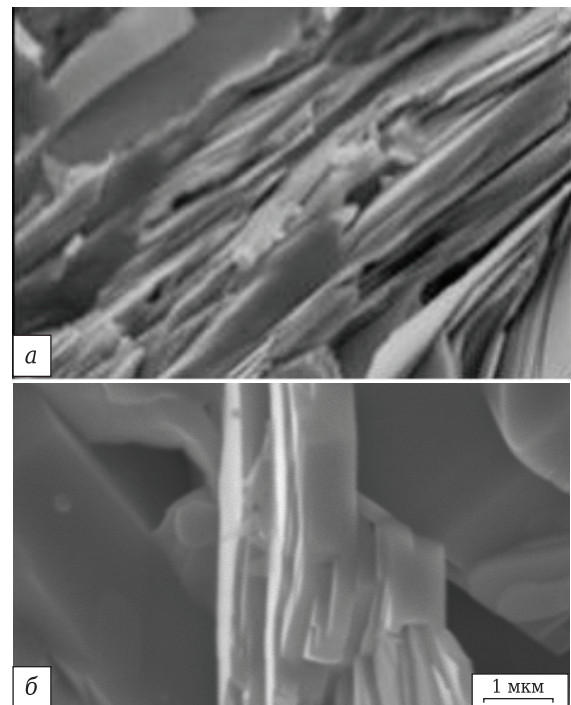


Рис. 5. Пластинчатая морфология керамики номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$ (а, б)

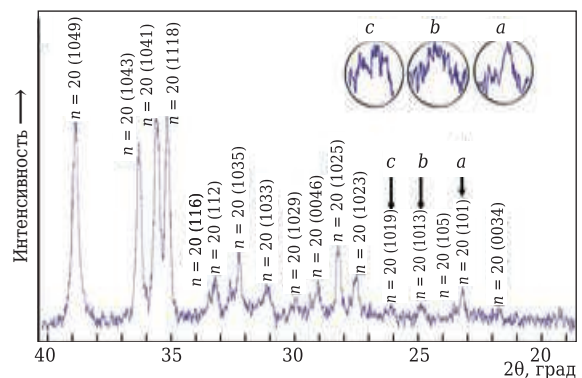


Рис. 6. Рентгенограмма керамики номинального состава $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$, полученной из стеклокристаллических прекурсоров (847 °С, 24 ч)

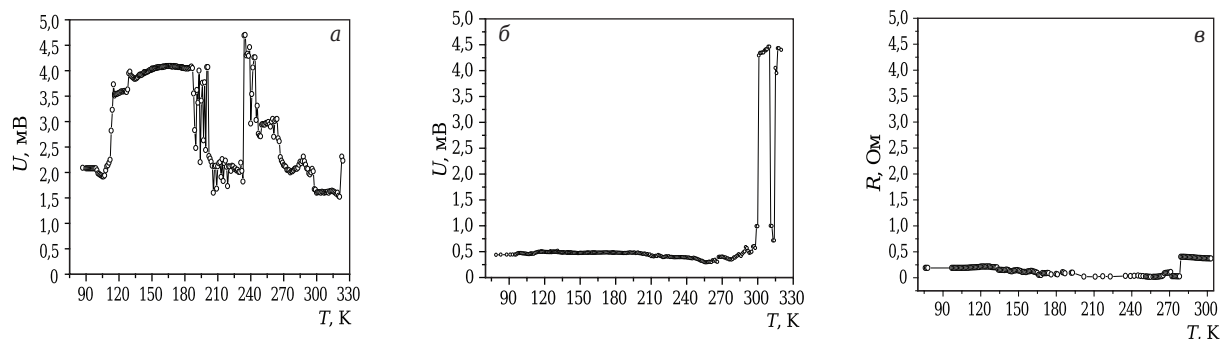


Рис. 7. Зависимость U прекурсоров-пластинок (а), а также зависимости U и R керамики номинального состава $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{20}\text{O}_y$ (б, в) от температуры T

Почти линейная зависимость напряжения в интервале 80–280 К (см. рис. 7, б) переходит в резкий скачок до 4,5 мВ при 290 К и к падению напряжения с его последующим ростом вблизи 300 К. Изменение электросопротивления почти повторяет кривую $U = f(T)$, но эффект скачка электросопротивления сдвинут к 270 К (см. рис. 7, б). Если рассматривать влияние магнитных свойств на эффект скачка, то более четкое его проявление при исследовании методом магнитной индуктивности можно объяснить влиянием магнитных свойств электронов. На изменение электросопротивления преимущественно влияет векторная ориентация зерен, и эффект скачка проявляется слабее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- С применением (SFAQ-T)-технологии получены наноструктурированные стеклокристаллические прекурсоры и низкоомная гомофазная керамика. Ориентированная наноструктура и фазовый состав прекурсоров формируются благодаря резко градиентным температурным условиям процессов плавления и закалки распла-

ва. Температурный градиент в ванне расплава определяет образование множества зародышей фаз, возможных в данной системе. Кристаллиты-зародыши сверхпроводящих фаз и рентгено-аморфная фаза «замораживаются» резкой закалкой. Эти свойства прекурсоров отражаются непосредственно на микроструктуре и фазовом составе керамики, полученной обжигом из прекурсоров. В результате влияния предыстории прекурсоров формируется наноразмерная слоистая керамика, состоящая из сверхпроводящих фаз-гомологов. Векторно направленная слоистая морфология керамики формирует ее низкое электросопротивление.

- (SFAQ-T)-технология объединяет два фактора, направленных на энергосбережение: первый — использование экологичного возобновляемого источника энергии Солнца в качестве источника нагрева, второй — получение низкоомной объемной керамики для энергетики, например для изготовления тоководов, контактов и других изделий. Полученные результаты показывают перспективу разработки солнечных технологий для получения наноматериалов и изделий с особыми электрофизическими свойствами.

Библиографический список

1. **Beddnoz, J. G.** Perovskite-type oxides — the new approach to high- T_c superconductivity / J. G. Beddnoz, K. A. Muller // *Reviews of Modern Physics*. — 1988. — Vol. 60, № 3. — P. 585–600.
2. **Третьяков, Ю. Д.** Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников / Ю. Д. Третьяков, Е. А. Гудилин // *Успехи химии*. — 2000. — Т. 69, вып. 1. — С. 3–40.
3. **Третьяков, Ю. Д.** Новые проблемы и решения в материаловедении керамических сверхпроводящих купратов / Ю. Д. Третьяков, П. Е. Казин // *Неорганические материалы*. — 1993. — Т. 29, № 12. — С. 1571–1581.
4. **Chen, H. L.** 2223 phase formation in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O : III. The role of atmosphere / H. L. Chen, R. Stevens // *J. Am. Ceram. Soc.* — 1992. — Vol. 75, № 5. — P. 1160–1166.
5. **Masuda, Y.** Preparation of Bi based high- T_c superconductors containing Pb and Sb by the sol-gel method / Y. Masuda, R. Ogawa, Y. Kawate, T. Tateishi, N. Hara // *J. Mater. Res.* — 1992. — Vol. 7, № 2. — P. 292–298.
6. **Grigorashvili, Yu. E.** Manufacturing technology of the $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ high temperature superconductors / Yu. E. Grigorashvili // *Superconductors — properties technology and application*. — IntechOpen, 2012. — 405 p.
7. **McGinn, P. J.** Progress in the melt texturing of RE-123 superconductors / P. J. McGinn // *JOM*. — 1994. — Vol. 46, № 12. — P. 31–33.
8. **Abe, Y.** Formation and shaping of BSCCO superconductors by melt-quenching into metallic Ag- and Cu-pipes / Y. Abe // *Superconducting glass-ceramics in Bi-Sr-Ca-Cu-O*. — World Scientific Publ., 1997. — P. 125–147.
9. **Gulamova, D. D.** Critical temperature of the superconducting transition of individual phases of multiphase bismuth cuprates after cooling in a magnetic field to a temperature of 77 K / D. D. Gulamova, S. M. Ashimov, J. G. Chigvinadze, J. V. Acrivos // *Low Temperature Physics*. — 2019. — Vol. 45. — P. 386–394.
10. **Chigvinadze, J. G.** Superconductivity at $T \approx 200$ K in bismuth cuprates synthesized / J. G. Chigvinadze,

J. V. Acrivos, S. M. Ashimov, D. D. Gulamova, G. J. Donadze // Using Solar Energy, arXiv.org > cond-mat > arXiv:1710.10430 Condensed Matter > Superconductivity [Submitted on 28 Oct. 2017], <https://arxiv.org/abs/1710.10430>.

11. **Chigvinadze, J. V.** Vibrating reed study of superconducting cuprates fabricated by superfast melt quenching in a solar furnace / J. V. Chigvinadze, V. Tavkhelidze, G. I. Mamniashvili [et al.] // Engineering, Technology and Applied Sciences Research. — 2019. — Vol. 9, № 4. — P. 4595–4509.

12. **Гуламова, Д. Д.** Bi/Pb комнатно-температурные сверхпроводящие фазы $T_c = 291\text{--}295$ К, полученные солнечной энергией / Д. Д. Гуламова, Дж. Г. Чигвинадзе, С. М. Ашимов // Химия и химическая технология. — 2019. — № 2. — С. 3–8.

13. Солнечные высокотемпературные печи: сборник переводов ; под ред. В. А. Баум. — М. : ИЛ, 1960. — 470 с.

14. **Рускиев, Т. Т.** Свойства оксидных материалов, синтезированных в солнечной печи / Т. Т. Рускиев, Д. Д. Гуламова // ДАН. — 2014. — № 2. — С. 14–19.

15. **Majewski, P.** Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag / P. Majewski // Supercond. Sci. Technol. — 1997. — Vol. 10. — P. 453–467.

16. **Michel, C.** Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system / C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin [et al.] // J. Phys. B : Condens. Matter. — 1987. — Vol. 68. — P. 421–423.

17. **Sequeira, A.** Zero resistivity at 122 K in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system / A. Sequeira, H. Rajagopal, P. V. Sastry [et al.] // PHYCE 6. — 1991. — Vol. 173. — P. 267.

18. **Tarascon, J. M.** Preparation, structure, and properties of the superconducting compound series $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ with $n = 1, 2$, and 3 / J. M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux [et al.] // Phys. Rev. B. — 1988. — Vol. 37. — P. 9382–9389.

19. **Polichetti, M.** Third harmonics of the AC magnetic susceptibility: a method for the study of flux dynamics in high temperature superconductors / M. Polichetti, M. G. Adessa, S. Pace // Eur. Phys. J. B. — 2003. — Vol. 36. — P. 27–36. ■

Получено 01.07.21

© Д. Д. Гуламова, Д. Жалилов,

Э. Б. Эшонкулов, С. Х. Бобокулов, Т. И. Гуламов,
Р. М. Саидов, Х. Н. Бахронов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



CERAMICS IN EUROPE 2022

Kraków 10th–14th July 2022

ICC9



КЕРАМИКА В ЕВРОПЕ 2022

XVII конференция и выставка ECerS (ECerS XVII),
9-я Международная керамическая конференция (ICC9)
и конференция Electrocereamics XVIII
запланированы как совместная конференция
в г. Кракове, Польша, с 10 по 14 июля 2022 г.

Для получения дополнительной информации
посетите веб-сайт конференции:

www.ceramicsineurope2022.org



УДК 666.3:546.281'171].004.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АНАЛИЗ СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ И ГОРЯЧЕПРЕССОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Изучены методы синтеза нитрида кремния и характеристика исходных порошков. Описаны основные методы получения материалов на основе нитрида кремния. Получены плотные материалы на основе нитрида кремния методами жидкофазного спекания и горячего прессования. В качестве спекающей добавки использовали 3–10 и 5–20 мас. % алюмоиттриевого граната (соответственно для горячепрессованных и спеченных материалов). Изучены механические свойства (модуль упругости, прочность при изгибе, трещиностойкость, твердость по Виккерсу) спеченных и горячепрессованных материалов. Максимальные показатели свойств получены на спеченных материалах, включающих 15 мас. % оксидов, и горячепрессованных материалах, включающих 10 мас. % оксидов.

Ключевые слова: нитрид кремния, жидкофазное спекание, горячее прессование, алюмоиттриевый гранат (YAG), сиалон, механические свойства.

Керамические материалы на основе нитрида кремния применяются в огнеупорной промышленности, машиностроении, черной и цветной металлургии, а также в радиоэлектронике и в других областях [1]. Изделия из Si_3N_4 характеризуются высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, низкой плотностью, хорошей окислительной стойкостью, инертностью во многих агрессивных средах, а также возможностью работы при температурах до 1400 °C [2, 3].

Получить плотные материалы можно спеканием или горячим прессованием при использовании оксидных добавок, которые в процессе термообработки образуют жидкую фазу. Ускорить уплотнение материалов можно также уменьшением размеров исходных частиц, используя субмикронные [4] и ультрадисперсные частицы [5, 6]. В качестве спекающих добавок можно использовать оксиды: Li_2O , BeO , MgO , CaO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ce_2O_3 , ZrO_2 и Yb_2O_3 [7], а также двойные оксидные смеси в системах $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [8–10], $\text{MgO--Al}_2\text{O}_3$ [11], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ [12], $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ [13–15], CaO--TiO_2 [16], $\text{MgO--Y}_2\text{O}_3$ [17], $\text{MgO--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [11] и другие, вводимые в виде эвтектических смесей.

Цель настоящей работы — анализ технологических особенностей получения материалов на основе нитрида кремния методом высокотемпе-

ратурного спекания в вакуумной печи и горячего прессования, а также изучение их механических характеристик. Работа включает комплексную оценку критериев качества, предъявляемых к исходному порошку, анализ методов получения плотных нитридкремниевых материалов, а также подробное изучение структуры, фазового состава и свойств Si_3N_4 -материалов в сравнении со свойствами реакционно-спеченных, жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов на основе SiC и B_4C .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали порошки фирмы «Плазмотерм»: смесь порошков Si_3N_4 , отношение фаз $\alpha:\beta = 1:2$, содержание кислорода 0,7–1,0 мас. % ($\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки А, $S_{\text{уд}} = 8 \text{ м}^2/\text{г}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки Т20, $S_{\text{уд}} = 3\div 5 \text{ м}^2/\text{г}$); Al_2O_3 (чистота > 99,5 %, $S_{\text{уд}} = 7\div 10 \text{ м}^2/\text{г}$) и Y_2O_3 (чистота > 99,99 %, $S_{\text{уд}} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Оксиды смешивали в соотношении, позволяющем образовывать в процессе спекания алюмоиттриевый гранат (YAG). Составы материалов и их теоретическая плотность приведены в табл. 1.

Таблица 1. Исходное соотношение компонентов керамических материалов

Количество Si_3N_4 , мас. %	Количество оксида, мас. %		Теоретическая плотность, г/см ³
	Y_2O_3	Al_2O_3	
97	1,70	1,30	3,24
95	2,85	2,15	3,26
93	4,00	3,00	3,28
90	5,70	4,30	3,30
85	8,55	6,45	3,34
80	11,40	8,60	3,38



С. Н. Перевислов

E-mail: perevislov@mail.ru

Исходные порошки в необходимом соотношении (см. табл. 1) смешивали в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта. Часть порошка пластифицировали 2 % -ным раствором органического связующего. Полученную смесь сушили при 110 °С в течение 2 ч в вакууме, порошок гранулировали протиранием через сито с размером ячеек 100 мкм. Методом полусухого формования при давлении 100 МПа получали образцы размерами 5×5×50 мм, которые сушили при 110 °С в течение 5 ч в вакууме, а затем спекали в вакуумной печи сопротивления ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при 1780 °С в течение 1 ч в атмосфере азота.

Оставшийся порошок ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$) с разным количеством оксидной добавки (3–10 мас. %) спекали в установке горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, Inc.) при 1750 °С в атмосфере азота в течение 15 мин при давлении 30 МПа. Полученные таблетки (диаметром 30 и высотой 6 мм) шлифовали и разрезали на образцы размерами 5×5×25 мм для определения механических характеристик.

Рентгенофазовый анализ (РФА) спеченных образцов проводили с отшлифованной поверхности на дифрактометре Smartlab 3 (Rigaku) при Cu K_α -излучении с Ni-фильтром. Микроструктуру спеченных и горячепрессованных материалов исследовали на микроскопе Vega 3 SBH (Tescan). Перед исследованием микроструктуры поверхность образцов покрывали слоем углерода толщиной 30 нм. Предел прочности при трехточечном изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ определяли на разрывной машине AGS-X-300kN (Shimadzu), модуль упругости $E_{\text{упр}}$ — резонансным методом на установке ЗВУК-130, твердость по Виккерсу HV — методом индентирования на микротвердометре ПМТ-3М при нагрузке до 0,5 кг, критический коэффициент интенсивности напряжений (трещиностойкость) K_{Ic} рассчитывали по длинам a трещин, исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке P по формуле $K_{\text{Ic}} = 0,073 \cdot P \cdot a^{1/2} / a^2$.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИТРИДА КРЕМНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ ПОРОШКОВ

Существуют следующие методы получения порошков нитрида кремния:

- синтез путем азотирования порошка кремния; восстановление оксида кремния углеродом с одновременным азотированием или в результате газовой реакции галогенидов соединений кремния с аммиаком;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС);
- плазмохимический синтез (ПХС) — взаимодействие порошка кремния с ионизированным азотом или газовой реакцией галогенидов соединений кремния с аммиаком в потоке плазмы.

Степень чистоты порошка, полученного азотированием кремния, определяется отсутствием примесей в исходном кремнии (Fe, Al, Ca, Mg, Mn и др.) и азоте (O_2), полнотой прохождения реакции (отсутствием свободного Si, SiO_2 или C в случае восстановления кремнезема), малым загрязнением примесями из печной среды (SiC и C), а также примесями за счет абразивного износа помольного оборудования (Fe и WC). Химическая очистка уменьшает количество последних примесей, но не удаляет их полностью [18].

Наиболее чистый нитрид кремния можно получить при использовании газовой реакции между галогенидами соединений кремния и моносulfидом кремния или аммиаком в кварцевых реакторах [18]. Однако этот продукт также загрязнен кислородом (< 3 мас. %) и хлоридами (< 1 мас. %); последние легко разлагаются в процессе синтеза порошка или при его прокаливании, а кислород является неудаляемой примесью.

Для увеличения производительности получения наноразмерных порошков, отличающихся повышенной активностью при спекании, разрабатываются такие методы, как СВС [19] и ПХС [20]. Нитрид кремния, полученный СВС-методом, в отличие от синтезированного в печи Si_3N_4 содержит наименьшее количество кислорода и других примесей. Присутствие свободного кремния связано с его слабым азотированием. Применение полупроводникового кремния в качестве исходного порошка снижает количество примеси кислорода. Размер частиц СВС-порошка Si_3N_4 $d_{0,5}$ составляет 1,2 мкм, а синтезированного в печи порошка Si_3N_4 0,6 мкм.

Порошки, полученные методом ПХС, характеризуются высокой дисперсностью, дефектностью частиц и повышенным содержанием свободного кремния и кислорода [20]. Взаимодействие кислорода с кремнием в процессе ПХС происходит активно даже при использовании азота и аммиака особой чистоты, образуя на поверхности частиц Si_3N_4 тонкие пленки SiO_2 .

Нитрид кремния, полученный непосредственно азотированием кремния, представляет собой чистый порошок (уровень примесей не превышает 1,4 мас. %). Наиболее низкое содержание Al, Ca, Mg, Ti, B и Mo в порошках Si_3N_4 , полученных газовой реакцией из хлоридов, но количество кислорода в них значительно.

Применение исходного кремния полупроводниковой чистоты малоэффективно из-за внесения примесей при его измельчении. Однако при получении Si_3N_4 СВС-методом использование такого кремния позволило снизить содержание кислорода до минимального количества (< 0,5 мас. %).

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Для получения плотных поликристаллических материалов на основе Si_3N_4 используют процессы, при которых массоперенос активизируется прохождением химических реакций с участием газовой или жидкой фазы; применяют спекающие добавки, образующие твердые растворы в нитриде кремния и др.

Известны следующие методы получения материалов на основе Si_3N_4 : реакционное спекание (азотирование кремния); жидкофазное спекание с использованием оксидных добавок; горячее и горячее изостатическое прессование; искровое плазменное спекание с теми же спекающими добавками; газофазное пиролитическое осаждение тонких слоев; спекание при высоких давлениях. Последние пять методов позволяют получать беспористые поликристаллические материалы с высокими механическими и теплофизическими характеристиками. Однако при пиролитическом осаждении образуются лишь тонкие слои, а метод получения материалов при высоком давлении реализуется в очень малых объемах, что существенно ограничивает возможности этих двух методов.

Эффект уплотнения нитрида кремния впервые обнаружен в процессе спекания материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$ [21]. В спеченном материале образуются следующие кристаллические фазы: Si_3N_4 , $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, MgSiN_2 , MgO , Mg_2SiO_4 . Механизм уплотнения материалов на основе нитрида кремния подробно рассмотрен в публикации [22]. При уплотнении происходят растворение малых частиц α - и β - Si_3N_4 в силикатном расплаве и перекристаллизация их в виде β - Si_3N_4 из расплава [22]. Существенную роль играет также образование твердого раствора MgO в

Si_3N_4 и MgSiN_2 [21]. Исследование механизма уплотнения нитрида кремния с добавкой оксида алюминия показало, что в результате их взаимодействия образуется твердый раствор Si_3N_4 в Al_2O_3 . Материалы в системе Si--Al--O--N называют сиалонами. Разные фазы (аморфные и кристаллические) в этой системе можно получать замещением азота кислородом, а кремния алюминием. Атомы других металлов (Mg , Li , Be , Ca , Y , Mn) также могут замещать кремний в решетке Si_3N_4 . Термин «сиалон» применим также к материалам в системе Si--Me--O--N , где Me — Mg , Li , Be , Ca , Y , Mn [22].

Исследование изотермического разреза псевдочетверной системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--AlN--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 1760–1780 °С показало, что наряду с фазами, имеющимися в псевдобинарных системах $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, образуются и четырехкомпонентные фазы [23]. Наиболее широкой областью гомогенности обладает β' -фаза (β' -сиалон), состав которой описывается формулой $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$, где x колеблется в пределах от 0 до 4,2. Следовательно, состав фазы может меняться от Si_3N_4 до $\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{4,2}\text{O}_{4,2}\text{N}_{3,8}$. Эта фаза представляет собой твердый раствор алюминия и кислорода в решетке β - Si_3N_4 , причем параметры решетки β' -твердого раствора увеличиваются с возрастанием x [23]. В данной системе обнаружена также фаза χ_1 , стехиометрический состав которой отвечает формуле $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{11}\text{N}_2$ [23]; β' -сиалон образуется также и в псевдотройной системе $\text{AlN--Al}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ [24] и в пятикомпонентных системах типа Si--Al--O--N--Me , где Me — Li , Be , Mg , Ca , Y [23, 24]. Области гомогенности β' -сиалона в некоторых пятикомпонентных системах показаны на рис. 1. Взаимодействие β' -сиалона с указанными элементами приводит к образованию вюрцитоподобных структур

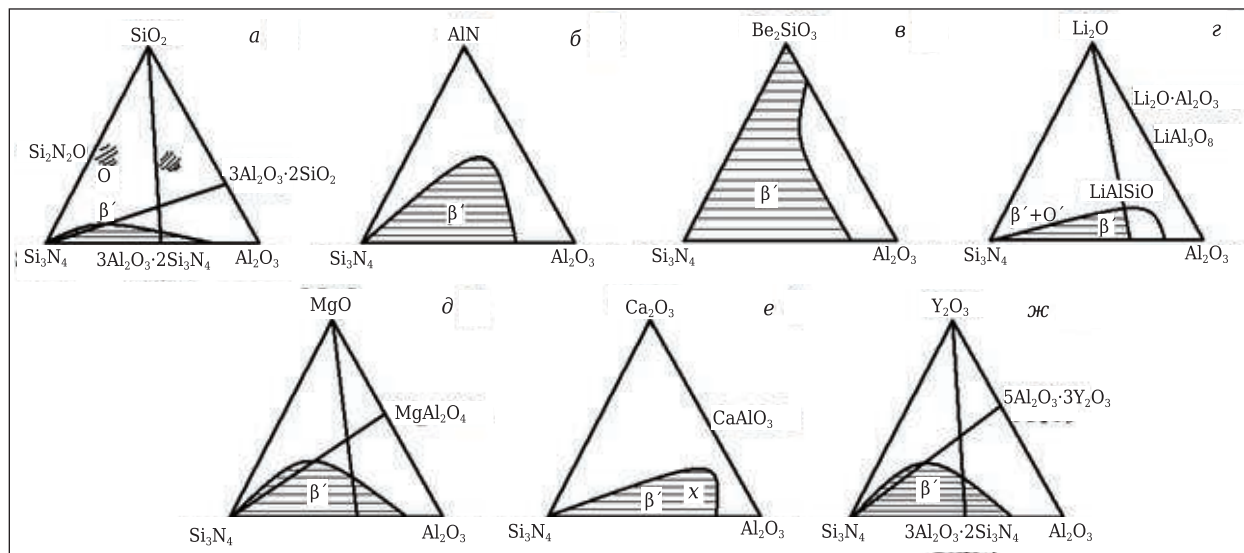


Рис. 1. Изотермические разрезы псевдотройных систем [24] при 1700 (а), 1700 (б), 1700 (в), 1600 (г), 1700 (д), 1730 (е) и 1800 °С (жс)

(O-фаза), азотсодержащих шпинелей (S-фаза), а в системе, содержащей иттрий, — соединений со структурой апатита (H-фаза) и твердого раствора Y_2O_3 в Si_3N_4 (Y-фаза). В пятикомпонентных системах обнаружено также существование α' -сиалонов, имеющих состав $M_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}$, где $x \leq 2$; α' -структуры образуются из $\alpha-Si_3N_4$ при частичной замене атомов Si на Al. Дисбаланс валентности компенсируется введением катионов-модификаторов Li, Ca и Y, которые занимают промежутки в решетке (Si, Al)-N. Кислород в решетке также может замещаться азотом. Относительное увеличение параметров элементарной решетки для $\alpha \rightarrow \alpha'$ -перехода соответствующих составов намного больше, чем для $\beta \rightarrow \beta'$ -перехода. Переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ для Si_3N_4 и $\alpha' \rightleftharpoons \beta'$ для сиалона наблюдается только при наличии жидкой или газообразной фаз [23].

В сиалоновых системах обнаружен новый вид полиморфизма, когда параметры решетки определяются отклонением состава, а не периодичностью дефектов. Впервые такие полиморфы идентифицировали вблизи угла Al-N системы Si-Al-O-N [24]. Затем аналогичные структуры найдены в системах Mg-Si-O-N, Be-Si-O-N и Li-Si-O-N [22].

При горячем прессовании Si_3N_4 с добавкой оксида алюминия образуются твердые растворы Al_2O_3 в Si_3N_4 (β_1 - и X_1 -фазы), причем последняя располагается в виде связки между зернами Si_3N_4 и β' -фазой. Рост зерен β' -фазы происходит в результате перекристаллизации Si_3N_4 через расплав, отвечающий по составу X_1 -фазе, который образуется выше 1700 °C [25].

Исследован [26] процесс уплотнения материалов в системе $Si_3N_4-Al_2O_3$ и показано, что добавка Al_2O_3 активизирует спекание. Размеры зерна β' -твердого раствора возрастают с увеличением содержания Al и O в сиалоне. Действие других спекающих добавок (ZrO_2 , Y_2O_3 , Li_2O , BeO) также связано с образованием силикатного расплава и перекристаллизацией зерен Si_3N_4 с образованием сложных оксинитридных фаз Si-O-N-Me, имеющих достаточно широкие области гомогенности [27]. Кристаллическая структура сиалона аналогична структуре Si_3N_4 , в ней кислород частично замещает азот, а алюминий замещает кремний [28].

Таким образом, при спекании и горячем прессовании нитрида кремния с оксидными добавками образуются плотные многофазные материалы, структура которых определяется следующими факторами: фазовым составом и дисперсностью Si_3N_4 ; видом и составом спекающей добавки; температурой спекания или горячего прессования и продолжительностью высокотемпературной выдержки. Технологические параметры спекания или горячего прессования оптимизируются, исходя из полу-

чения максимального уплотнения материала и недопущения диссоциации нитрида кремния. Изменение этих параметров позволяет управлять физическими свойствами спеченных и горячепрессованных материалов, а также их механическими и эксплуатационными характеристиками.

МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СПЕЧЕННЫХ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Результаты РФА показали, что в спеченном материале присутствуют следующие фазы: $\alpha-Si_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$, YAG ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$), SiAlON, оксинитрид $\beta-Si_2N_2O$ и фаза $Y_4Si_2O_{12}$ (рис. 2), содержание которой увеличивается с повышением количества исходных оксидных порошков. Непрореагировавших индивидуальных оксидов Y_2O_3 и Al_2O_3 не обнаружено. Образование оксинитрида кремния происходит при повышенной температуре (> 1610 °C) в результате взаимодействия Si_3N_4 с SiO_2 , находящимся на поверхности частиц нитрида кремния, и с оксидными спекающими добавками. Кроме того, в материале присутствует небольшое количество $\alpha-Si_3N_4$, что характерно для нитридкремниевых материалов с малым количеством оксидных добавок. Это подтверждает предположение о влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ -переход [22]. При увеличении количества оксидов фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ -переход проходит полностью. Кроме того, с возрастанием количества оксидной добавки увеличивается содержание фазы SiAlON, соответствующей составу $Si_3Al_3O_3N_5$.

При спекании образующаяся жидкая фаза заполняет контактные участки и пространства между зернами Si_3N_4 , причем при увеличении количества оксидов объемное содержание пор уменьшается. На фрактограмме Si_3N_4 -материала (рис. 3) четко видны вытянутые зерна Si_3N_4 , сформированные в результате фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода.

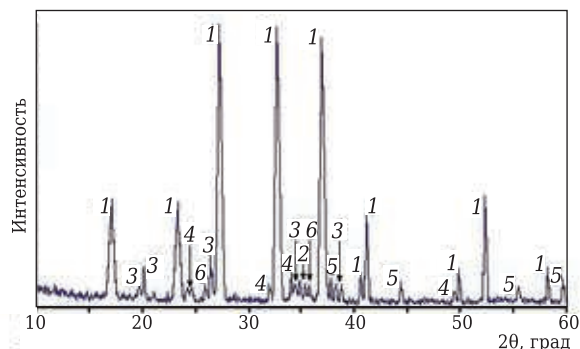


Рис. 2. Рентгенограмма спеченного материала $Si_3N_4 + 5$ мас. % $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$: 1 — $\beta-Si_3N_4$; 2 — $\alpha-Si_3N_4$; 3 — $\beta-Si_2N_2O$; 4 — $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$; 5 — $Y_4Si_2O_{12}$; 6 — $Si_3Al_3O_3N_5$

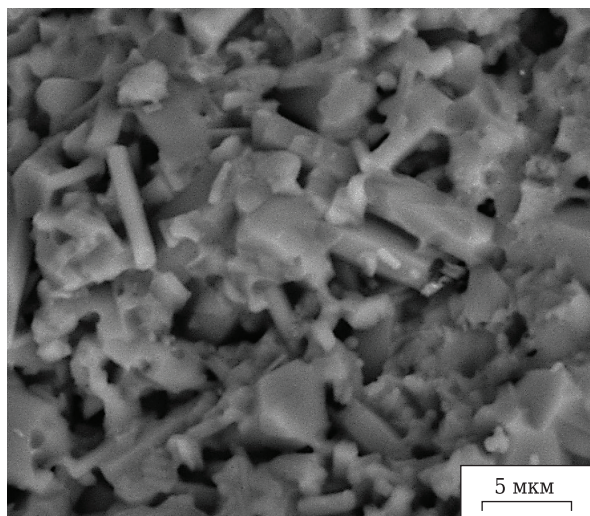


Рис. 3. Фрактограмма жидкофазно-спеченного Si_3N_4 с добавкой 10 мас. % YAG

Механические свойства материалов на основе нитрида кремния

Исследование механических и термических свойств твердого раствора $\beta\text{-Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{8-x}$ [29] показало, что у него такие показатели, как модуль упругости, твердость, прочность при изгибе, трещиностойкость и теплопроводность, значительно ниже, чем у Si_3N_4 -материалов, т. е. с небольшим содержанием добавок Al_2O_3 и MgO .

В публикации [28] показано, что присутствие X_1 -фазы не влияет на термические свойства сиалонов, но снижает их твердость, трещиностойкость и энергию разрушения поверхности. Учитывая ухудшение механических характеристик сиалонов при увеличении содержания оксида алюминия, в состав Si_3N_4 -материалов желательно вводить небольшое количество спекающих добавок.

Анализ влияния фазового состава исходного порошка на механические свойства спеченного и горячепрессованного материалов показывает, что прочность, трещиностойкость и модуль упругости материалов увеличиваются пропорционально доле $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, переходящей при спекании или горячем прессовании в $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Предел прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ при 20 и 1400 °C и трещиностойкость K_{1c} материалов, полученных из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, приблизительно в 2 раза выше, чем у материалов из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Для получения качественных изделий необходимо использовать порошок Si_3N_4 с содержанием $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \geq 90\%$ [30].

Важнейшей характеристикой конструкционного и инструментального материала является твердость. Микротвердость Si_3N_4 превышает 32 ГПа. Для монокристаллов эта величина мало зависит от их ориентации. По данным [31], для граней {110}, {230} и {222} твердость по Виккер-

су HV составила 38 ГПа, а для грани {001} 31 ГПа. Отмечено [31], что в поликристаллическом материале, полученном методом газофазного осаждения, с уменьшением размера кристаллитов твердость возрастает и достигает максимального значения 46–50 ГПа при размере кристаллитов около 1 мкм.

Горячепрессованные нитридкремниевые материалы

При горячем прессовании нитрида кремния с активирующими оксидными добавками происходят следующие процессы: образование легкоплавких силикатов и стекол; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой силикатной фазы; растворение α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ в силикатном расплаве; перекристаллизация Si_3N_4 и ее осаждение на крупных частицах первичного нитрида кремния в виде $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$; образование оксинитридных фаз (сиалонов); уплотнение за счет внешнего давления.

Материалы на основе Si_3N_4 с добавкой ZrO_2 характеризуются высокой термостойкостью [32]; $\sigma_{\text{изг}}$ композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ при 20 °C составляет 800–850 МПа, а при 1200 °C 400–450 МПа. На основе композиции $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ [32] получают электроизоляционные огнеупорные материалы, обладающие высоким уровнем механических, диэлектрических и термомеханических свойств, а также низким значением ТКЛР.

В многофазных материалах, содержащих сиалоновые фазы, микротвердость ниже, чем у чистого Si_3N_4 . Свойства горячепрессованных материалов, содержащих разные спекающие добавки, приведены в табл. 2 [25].

Близкие значения твердости получены авторами публикации [33], которые изучали совместное влияние Y_2O_3 и Al_2O_3 на механические свойства горячепрессованного материала. Максимальной твердостью обладали материалы с добавкой 5 и 10 мас. % Al_2O_3 . Для этих составов характерно присутствие $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и β -сиалона при минимальном содержании менее прочной и твердой стеклофазы, разупрочняющейся при высокой температуре.

Таблица 2. Свойства горячепрессованных нитридкремниевых материалов

Спекающая добавка	Количество оксида, мас. %	Плотность, г/см ³	Пористость, %	Микротвердость, ГПа
MgO	5	3,20	0	22,6
SrO	5	3,01	2,3	8,0
Y ₂ O ₃	5	3,09	6,3	16,5
Y ₂ O ₃	10	3,38	0,7	22,5
CeO ₂	5	3,05	6,0	12,3
Al ₂ O ₃	5	3,26	0	23,8
ZrO ₂	5	3,20	3,6	22,0
V ₂ O ₅	15	3,23	5,6	16,5

Спеченные нитридкремниевые материалы

Оксиды, выступающие в качестве спекающих добавок, взаимодействуя с SiO_2 , присутствующим в виде тонкой пленки на поверхности частиц Si_3N_4 , образуют при спекании легкоплавкие силикатные фазы, через которые диффундирует азот, что приводит к перекристаллизации Si_3N_4 . Например, при введении MgO он взаимодействует с нитридом кремния с образованием SiO_2 , Si_2ON_2 , форстерита, энстатита и стекла переменного состава, которые распределяются по границам зерен нитрида кремния, препятствуя их рекристаллизации. Наряду с формированием силикатных фаз происходит растворение MgO в решетке Si_3N_4 , а также кристаллизация нитрида, соответствующего составу MgSiN_2 .

Введение комплексной добавки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ позволяет получить прочную нитридкремниевую керамику [34]. При добавлении к Si_3N_4 значительного количества Y_2O_3 (до 15–18 мас. %) получены материалы с чрезвычайно высокими прочностью ($\sigma_{\text{изг}} = 800\div 850$ МПа) и трещиностойкостью ($K_{\text{Ic}} = 13$ МПа·м^{1/2}). Высокие механические характеристики материалов связаны с образованием тугоплавкого оксинитрида Y–Si (температура плавления 1850 °С) и формированием структуры, характеризующейся присутствием вытянутых зерен длиной 7–10 мкм.

Основные факторы, влияющие на спекание нитридкремниевой керамики, можно классифицировать следующим образом:

- дисперсность исходных порошков. Способствует возрастанию активности порошков при спекании. Однако наноразмерные (< 100 нм) порошки Si_3N_4 содержат большое количество кислорода, который при спекании повышает потерю массы Si_3N_4 , а также приводит к увеличению содержания легкоплавкой стеклофазы. Существует оптимальный диапазон дисперсности порошков Si_3N_4 в пределах 0,5–1,0 мкм, обеспечивающий, с одной стороны, эффективное уплотнение при спекании, с другой — не приводящий к чрезмерному возрастанию содержания легкоплавких силикатных фаз;
- фазовый состав исходных порошков. Доказана положительная роль фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода Si_3N_4 , что способствует улучшению механических характеристик материала;
- примеси. В техническом кремнии наряду с кислородом присутствует ряд металлических примесей (Al, Mg и др.), которые оказывают катализирующее влияние на процесс синтеза Si_3N_4 при азотировании и, следовательно, способствуют процессу спекания. Эти примеси образуют легкоплавкие силикаты, силициды и эвтектики, снижающие жаропрочность Si_3N_4 -керамики. Поэтому в зависимости от области применения и способа получения материала необходимо предъявлять определенные требования к чистоте исходного сырья;

– добавки. В условиях жидкофазного спекания с учетом дисперсности исходных компонентов необходимо минимизировать количество спекающих добавок (содержание оксидов не должно превышать 20 мас. %);

– режим спекания (температура, время, давление). Необходимо учитывать, что максимальная температура спекания определяется началом диссоциации Si_3N_4 .

Введение малого количества оксидов (3 мас. %) не обеспечивает получения плотных нитридкремниевых материалов. Пористость P материала не должна превышать 3,0 %; это условие выполняется при равномерном распределении оксидов между частицами Si_3N_4 . Высокая плотность ρ спеченных материалов определяет их упругие ($E_{\text{упр}}$) и механические характеристики ($\sigma_{\text{изг}}$, K_{Ic}), что видно из табл. 3.

На $E_{\text{упр}}$ нитридкремниевых материалов влияют дефекты структуры (поры, микротрещины и др.), а также количество спекающих добавок (оксидов, имеющих более низкие значения $E_{\text{упр}}$). С увеличением количества оксидной добавки P материалов снижается, а значения $E_{\text{упр}}$ увеличиваются, достигая 430 ГПа для горячепрессованного материала и 350 ГПа для спеченного (рис. 4). Зависимость $\sigma_{\text{изг}}$ от содержания оксидов носит экстремальный характер с максимумом у состава с оптимальным количеством спекающей добавки (см. рис. 4).

Трещины в материале распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида кремния. При увеличении количества удлинённых зерен в материале путь трещины возрастает, повышая его K_{Ic} (рис. 5). Твердость Si_3N_4 -материала зависит от твердости входящих в него фаз, поэтому при увеличении количества оксидной добавки, приводящей к образованию силалона, оксинитрида и других фаз, твердость керамики уменьшается (см. рис. 5).

Сравнивая свойства материалов на основе карбида кремния [36–38], карбида бора [39–43] и нитрида кремния, полученных разными методами (реакционным, жидкофазным спеканием

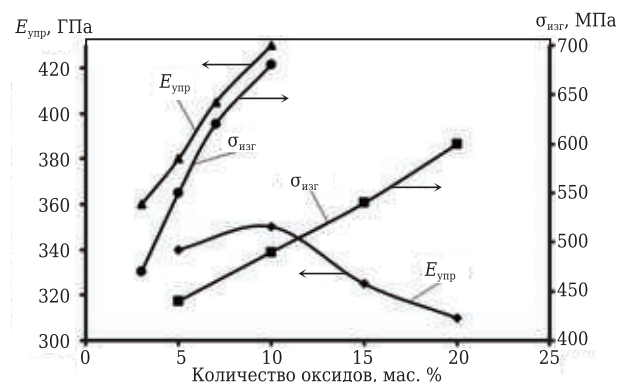


Рис. 4. Зависимости $E_{\text{упр}}$ и $\sigma_{\text{изг}}$ спеченных (◆, ■) и горячепрессованных (▲, ●) нитридкремниевых материалов состава $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10$ мас. % YAG от количества оксидов

Таблица 3. Физико-механические свойства керамических материалов

Материал	ρ , г/см ³	P , %	$E_{упр}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Реакционно-спеченный Si ₃ N ₄ [35]	2,85	10,0	230	280	3,0	14,0
Жидкофазно-спеченный Si ₃ N ₄ с 10 мас. % YAG	3,15	4,0	350	490	5,8	17,0
Горячепрессованный Si ₃ N ₄ с 10 мас. % YAG	3,18	3,0	430	680	7,0	14,0
Реакционно-спеченный SiC [36]	3,10	0,5	350	400	3,8	21,0
Жидкофазно-спеченный SiC с 10 мас. % YAG [37]	3,20	2,5	380	500	4,0	21,0
Горячепрессованный SiC с 5 мас. % YAG [38]	3,25	1,0	450	550	5,5	22,0
Реакционно-спеченный B ₄ C [39-42]	2,65	1,5	400	350	3,0	34,0
Горячепрессованный B ₄ C [43]	2,52	1,0	380	420	3,5	41,0

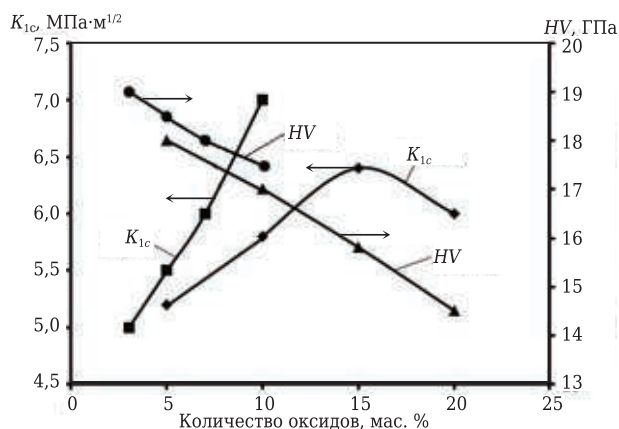


Рис. 5. Зависимости K_{Ic} и HV спеченных (◆, ▲) и горячепрессованных (■, ●) нитридкремниевых материалов от количества оксидов

и горячим прессованием, см. табл. 3), можно отметить высокие прочность и трещиностойкость нитридкремниевых материалов при достаточно низкой плотности ρ , что определяет широкий спектр их применения.

Области применения нитридкремниевой керамики

Керамика на основе нитрида кремния благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам является перспективной для создания элементов газотурбинных двигателей, авиакосмической техники и автотранспорта (сопловые и рабочие лопатки, диски турбины, надроторные уплотнения, камеры сгорания, толкатели клапанов и т. п.) [1]. Кроме того, основными областями применения нитридкремниевых материалов являются:

- атомная, химическая, металлургическая отрасли промышленности (тигли, хлороводы при производстве хлористого алюминия, термпарные чехлы, литники, трубы в процессе производства металлов, футеровочные плиты для изоляции печей) [23];
- сварочное производство (сварочные сопла, диффузоры, электроизоляторы, термисторы) [23, 29];

- ювелирная промышленность (тигли для плавки серебра, золота);
- стекольная промышленность (пресс-формы для производства термостойкой стеклянной посуды) [29];
- химическая промышленность (клапаны, уплотнительные кольца, прокладки для насосов, работающих в агрессивных средах) [44];
- машиностроение (износостойкие элементы оборудования текстильной промышленности, износостойкие элементы подшипников, пластинные режущих инструментов, мелющие тела и др.) [45, 46].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены плотные материалы на основе нитрида кремния методом жидкофазного спекания при 1780 °C в течение 1 ч в атмосфере азота (относительная плотность материалов достигает 97,8 % от теоретической) и горячего прессования при 1750 °C в течение 15 мин при давлении 30 МПа в атмосфере азота (относительная плотность материалов достигает 98,9 % от теоретической). В качестве спекающей добавки использованы оксиды в системе $Y_2O_3-Al_2O_3$ в соотношении, при котором на стадии спекания образуется алюмоиттриевый гранат в количестве 3–10 мас. % для горячепрессованных материалов и 5–20 мас. % для жидкофазно-спеченных.

После спекания в материале зафиксированы основные фазы: $\beta-Si_3N_4$, YAG ($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$), SiAlON ($Si_3Al_3O_3N_5$) и $\beta-Si_2N_2O$, а также небольшое количество $Y_4Si_2O_{12}$, содержание которого увеличивается с повышением количества исходных оксидных порошков. Для составов с малым исходным количеством оксидов в спеченном материале наблюдается дополнительная фаза $\alpha-Si_3N_4$, что подтверждает предположение о влиянии количества жидкой фазы на $\alpha \rightarrow \beta$ -переход Si_3N_4 .

Микроструктура характеризуется присутствием вытянутых зерен $\beta-Si_3N_4$, сформированных в результате фазового $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода. Такая структура определяет высокий уровень механических свойств материалов.

Максимальные характеристики спеченного Si_3N_4 -материала при введении в его состав 15 мас. % оксидов: $E_{\text{упр}} = (330 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} = (545 \pm 15)$ МПа, $K_{1c} = (6,3 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, $HV (15,8 \pm 0,2)$ ГПа, горячепрессованного материала при введении в его состав 10 мас. % оксидов: $E_{\text{упр}} = (430 \pm 10)$ ГПа, $\sigma_{\text{изг}} = (680 \pm 10)$ МПа, $K_{1c} = (7,1 \pm 0,2)$ МПа·м^{1/2}, $HV (17,5 \pm 0,2)$ ГПа.

Библиографический список

1. **Briggs, J.** Engineering ceramics in Europe and the USA / J. Briggs. — Worcester : Enceram, Menith Wood, 2011. — 311 p.
2. **Hierria, E. J.** Silicon nitride: synthesis, properties and applications / E. J. Hierria, J. A. Salazar. — Nova Science Publishers, Incorporated, 2012. — 176 p.
3. **Hoffmann, M. J.** Tailoring of mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / M. J. Hoffmann, G. Petzow // Springer Science & Business Media. — 2012. — Vol. 276. — P. 450. DOI: 10.1007/978-94-011-0992-5.
4. **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, M. V. Tomkovich // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582. DOI: 10.1007/s11148-018-0148-x.
5. **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. DOI: 10.17073/1683-4518-2017-10-42-47.
6. **Perevislov, S. N.** Properties of SiC and Si_3N_4 based composite ceramic with nanosize component / S. N. Perevislov, D. D. Nesmelov // Glass and Ceramics. — 2016. — Vol. 73, № 7/8. — P. 249–252. DOI: 10.1007/s10717-016-9867-y.
7. **Perevislov, S. N.** Sintering and physico-mechanical properties of materials based on silicon nitride nanoscale powders / S. N. Perevislov, O. A. Lukyanova, A. S. Lysenkov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848. — P. 012068. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012068.
8. **Слепцов, В. М.** Особенности микроструктуры и прочность нитрида кремния с добавками редкоземельных оксидов / В. М. Слепцов, О. Д. Щербина, В. А. Стугняк [и др.] // Порошковая металлургия. — 1978. — № 11. — С. 55–59.
9. **Frolova, M. G.** Molding features of silicon carbide products by the method of hot slip casting / M. G. Frolova, A. V. Leonov, Y. F. Kargin [et al.] // Inorg. Mater. : Appl. Res. — 2018. — Vol. 9, № 4. — P. 675–678. DOI: 10.1134/S2075113318040123.
10. **Lukianova, O. A.** Electrical resistivity of silicon nitride produced by various methods / O. A. Lukianova, A. N. Khmara, S. N. Perevislov [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 7. — P. 9497–9501. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.198.
11. **Perevislov, S. N.** Thermal conductivity of the materials based on silicon carbide and silicon nitride / S. N. Perevislov, M. A. Markov, Y. A. Kuznetsov [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). — 2020. — Vol. 2020, № 13. — P. 1477–1484. DOI: 10.1134/S0036029520130297.

12. **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.
13. **Nesmelov, D. D.** Precipitation of the eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ on the surface of SiC particles / D. D. Nesmelov, O. A. Kozhevnikov, S. S. Ordan'yan, S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 43–47. DOI: 10.1007/s10717-017-9925-0.
14. **Lysenkov, A. S.** Composite material $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ with calcium aluminate additive / A. S. Lysenkov, K. A. Kim, D. D. Titov [et al.] // J. Phys.: Conf. Series. IOP Publishing. — 2018. — Vol. 1134, № 1. — P. 012036. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012036.
15. **Kargin, Y. F.** Synthesis the composites $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—TiN}$ by hot pressing / Y. F. Kargin, A. S. Lysenkov, K. A. Kim [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012083. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012083.
16. **Kim, K. A.** Rheological properties of Si_3N_4 and Si_3N_4 with sintering additive $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$ powders / K. A. Kim, A. S. Lysenkov, D. D. Titov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2020. — Vol. 848. — P. 012032. DOI: 10.1088/1757-899X/848/1/012032.
17. **Lysenkov, A. S.** Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO—TiO_2 system / A. S. Lysenkov, S. N. Ivicheva, D. D. Titov [et al.] // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012080. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012080.
18. **Закоржевский, В. В.** Особенности синтеза композиций $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4\text{—}(\text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3)$ в режиме горения / В. В. Закоржевский // Порошковая металлургия. — 2007. — № 1/2. — С. 10–14.
19. **Келина, И. Ю.** Особенности формирования структуры и свойства композиционной керамики в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ / И. Ю. Келина, Л. А. Плясункова, Н. И. Ершова // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 7. — С. 7–10.
20. **Келина, И. Ю.** Критерии применимости различных порошков нитрида кремния в технологии горячего прессования для получения высокоплотных и прочных материалов / И. Ю. Келина, Л. А. Плясункова // Огнеупоры и техническая керамика. — 2000. — № 12. — С. 22–26.
21. **Викунин, В. В.** Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности / В. В. Викунин // Перспективные материалы. — 2006. — № 5. — С. 14–19.
22. **Engel, W.** Starting powder requirements for hot pressing of silicon nitride / W. Engel // Powd. Met. Intern. — 1978. — Vol. 10, № 3. — P. 124–127.
23. **Perevislov, S. N.** Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives / S. N. Perevislov // Glass and Ceramics. — 2013. — Vol. 70, № 7/8. — P. 265–268. DOI: 10.1007/s10717-013-9557-y.
24. **Андреевский, Р. А.** Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М.: Металлургия, 1984. — 136 с.
25. **Гнесин, Г. Г.** Бескислородные керамические материалы / Г. Г. Гнесин. — Киев : Техника, 1987. — 152 с.
26. **Гнесин, Г. Г.** Горячепрессованные материалы на основе нитрида кремния / Г. Г. Гнесин, И. И. Осипова // Порошковая металлургия. — 1981. — № 4. — С. 32–45.

26. **Hoffmann, M. J.** Analysis of microstructural development and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / *M. J. Hoffmann* // Tailoring of mechanical properties of Si_3N_4 ceramics. — 1994. — P. 59–72. DOI: 10.1007/978-94-011-0992-5_4.
27. **Bocanegra-Bernal, M. H.** Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures / *M. H. Bocanegra-Bernal, B. Matovic* // *Mater. Sci. Eng., A.* — 2010. — Vol. 527, № 6. — P. 1314–1338. DOI: 10.1016/j.msea.2009.09.064.
28. **Mallik, A. K.** A comparative study of SiAlON ceramics / *A. K. Mallik, N. C. Acikbas, F. Kara* [et al.] // *Ceram. Int.* — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 5757–5767. DOI: 10.1016/j.CERAMINT.2012.04.022.
29. **Hampshire, S.** Silicon nitride ceramics-review of structure, processing and properties / *S. Hampshire* // *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering.* — 2007. — Vol. 24, № 1. — P. 43–50.
30. **Xu, X.** New strategies for preparing nanosized silicon nitride ceramics / *X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 4. — P. 934–937. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00187.x.
31. **Zerr, A.** Elastic moduli and hardness of cubic silicon nitride / *A. Zerr, M. Kempf, M. Schwarz* [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 1. — P. 86–90. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2002.tb00044.x.
32. **Sayyadi-Shahraki, A.** Densification and mechanical properties of spark plasma sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ nanocomposites / *A. Sayyadi-Shahraki, S. M. Rafiaei, S. Ghadami, K. A. Nekouee* // *J. Alloys Compds.* — 2019. — Vol. 776. — P. 798–806. DOI: 10.1016/j.JALLCOM.2018.10.243.
33. **Jiang, Q. G.** Influence of powder characteristics on hot-pressed Si_3N_4 ceramics / *Q. G. Jiang, W. M. Guo, W. Liu* [et al.] // *Sci. Sinter.* — 2017. — Vol. 49, № 1. — P. 81–89. DOI: 10.2298/SOS1701081J.
34. **Berthoth, K.** Silicon nitride ceramics for product and process innovations / *K. Berthoth* // *Adv. Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 65. — P. 70–77. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AST.65.70.
35. **Perevislov, S. N.** Sintering behavior and properties of reaction-bonded silicon nitride / *S. N. Perevislov* // *Russ. J. Appl. Chem.* — 2021. — Vol. 94, № 2. — P. 143–151. DOI: 10.1134/S1070427221020038.
36. **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.
37. **Perevislov, S. N.** Reinforced composite materials based on silicon carbide and silicon nitride / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012072. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012072.
38. **Perevislov, S. N.** Hot-pressed ceramic SiC-YAG materials / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov, M. V. Tomkovich* // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 2. — P. 220–225. DOI: 10.1134/S0020168517020091.
39. **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. DOI: 10.17073/1683-4518-2018-1-33-37.
40. **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.
- Перевислов, С. Н.** Фазовый состав и микроструктура реакционно-связанных материалов на основе карбида бора / *С. Н. Перевислов, П. В. Щербак, М. В. Томкович* // *Новые огнеупоры.* — 2018. — № 4. — С. 96–100. DOI: 10.17073/1683-4518-2018-4-96-100.
41. **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. DOI: 10.17073/1683-4518-2019-3-49-54.
42. **Perevislov, S. N.** Materials based on boron carbide obtained by reaction sintering / *S. N. Perevislov, A. S. Lysenkov, D. D. Titov* [et al.] // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* IOP Publishing. — 2019. — Vol. 525, № 1. — P. 012074. DOI: 10.1088/1757-899X/525/1/012074.
43. **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* // *Inorg. Mater.* — 2017. — Vol. 53, № 4. — P. 376–380. DOI: 10.1134/S0020168517040148.
44. **Perevislov, S. N.** Chemical resistance of liquid-phase-sintered materials based on Si_3N_4 -BN / *S. N. Perevislov, V. S. Slabov, I. B. Panteleev* [et al.] // *Glass and Ceramics.* — 2020. — Vol. 76, № 11/12. — P. 451–456. DOI: 10.1007/s10717-020-00221-8.
45. **Шаталин, А. С.** Новые конструкционные материалы на основе керамики и композитов с керамической матрицей. Ч. 1. Конструкционные керамические материалы / *А. С. Шаталин, А. Г. Ромашин* // *Перспективные материалы.* — 2001. — № 4. — С. 5–16.
46. **Krstic, Z.** Silicon nitride: the engineering material of the future / *Z. Krstic, V. D. Krstic* // *J. Mater. Sci.* — 2012. — Vol. 47, № 2. — P. 535–552. DOI: 10.1007/s10853-011-5942-5. ■

Получено 17.05.21
© С. Н. Перевислов, 2022 г.

И. А. Чернышев^{1,2} (✉), Е. В. Маслова², д. т. н. Д. В. Харитонов^{1,2},
к. т. н. А. А. Анашкина^{1,2}

¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

² АО «ОНПП «Технология» имени А. Г. Ромашина», г. Обнинск
Калужской обл., Россия

УДК 666.3:514.51].017:66.046.4

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА СПЕКАНИЕ И ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Обобщены сведения о влиянии разных факторов на кристаллизацию изделий из кварцевой керамики при их термообработке. Выдвинуто предположение об образовании силикагеля в процессе печной сушки заготовок и о его влиянии на термообработку и качество конечного изделия.

Ключевые слова: кварцевая керамика, степень кристобалитизации, золь кремниевой кислоты, силикагель, газовая среда.

В настоящее время кварцевая керамика применяется во многих отраслях науки и техники. Уникальные тепло- и электрофизические свойства керамики, изготовленной из кварцевого стекла, определили ее ключевую позицию в аэрокосмической отрасли. Технология производства кварцевой керамики была сформулирована еще в середине XX в. и с тех пор остается неизменной.

Основными этапами технологии кварцевой керамики аэрокосмического назначения являются подготовка сырья, заключающаяся в приготовлении шликера одностадийным методом, и термообработка. Главная особенность керамики этого назначения — полное отсутствие кристаллизации. Такая структура приобретает в результате уплотнения и упрочнения в процессе термообработки, но предпосылки формируются на каждом этапе производства, начиная с выбора сырья.

Формирование структуры без кристаллизации — сложный процесс, который зависит от множества факторов. В настоящей статье обобщены и систематизированы экспериментальные результаты, полученные разными исследо-

вателями, и эмпирические данные реального производства кварцевой керамики.

МЕХАНИЗМ СПЕКАНИЯ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Спекание — это результат термообработки отформованной заготовки в условиях, при которых возможно протекание диффузионных процессов. Первоочередным результатом спекания является упрочнение заготовки; в большинстве технологических процессах происходят также уплотнение и изменение некоторых физических свойств.

Так как в технологии изготовления некоторых видов изделий из кварцевой керамики важным фактором является аморфная структура, то сам процесс спекания проходит по так называемому механизму «вязкого спекания» (вязкого течения). Данная теория была сформулирована в середине XX в. Френкелем [1] и на протяжении многих лет дорабатывалась [2, 3]. В итоге сформировались два основных положения, отличающие вязкое течение от остальных механизмов спекания [2, 3]:

- спекание происходит вследствие переноса вещества по всему объему;
- границ зерен нет, следовательно, укрупнение и рост зерен невозможны.

Основной проблемой, возникающей при спекании аморфной кварцевой керамики, является процесс кристобалитизации, при котором ухудшаются как механические, так и электрофизические свойства, а также возрастает вероятность разрушения изделия из-за его объемных изменений.



И. А. Чернышев
E-mail: yamatokage777@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА И СПОСОБА ПОДГОТОВКИ СЫРЬЯ

Многочисленные исследования показали, что кристаллизация кварцевого стекла начинается при значительно более низкой температуре, чем температура начала полиморфных превращений диоксида кремния, протекающих по общепринятой схеме. В частности, авторы публикации [4] изучали влияние гранулометри-

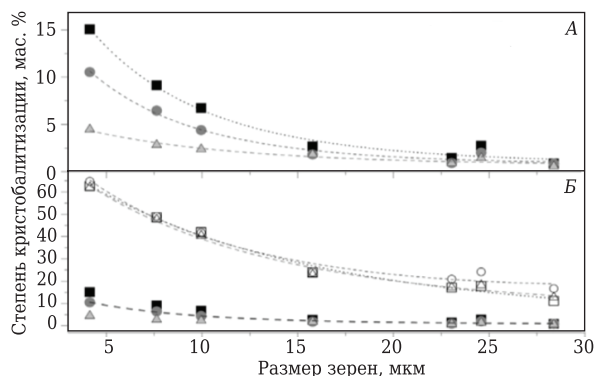


Рис. 1. Зависимость степени кристаллизации образцов от способа подготовки пробы, температуры обжига и преобладающего размера зерен: А — 1200 °С; Б — 1200 °С (снизу) и 1300 °С (сверху). ■, □, — шликерно-литая заготовка; ●, ○, — — прессованная заготовка; Δ, ▲, - - - - порошок

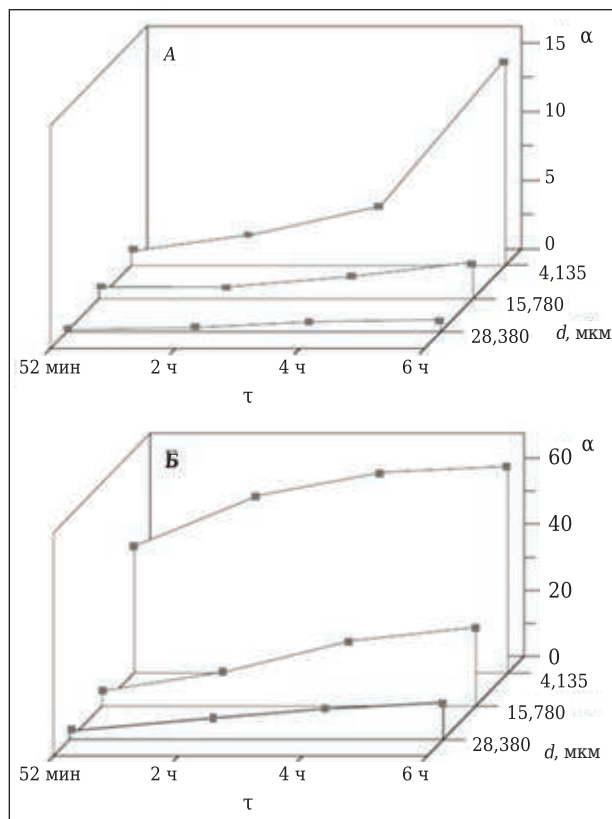


Рис. 2. Зависимости степени кристаллизации α образца от среднего размера фракции d , длительности τ и температуры термообработки: А — 1200 °С; Б — 1300 °С [4]

ческого состава, методов формования образцов и длительности их термообработки на степень кристаллизации (рис. 1, 2).

Из рис. 1, 2 можно сделать вывод, что чем меньше размер частиц кварцевого стекла, тем заготовка в большей степени склонна к образованию кристобалита. Заметная разница в степени кристаллизации наблюдается также при разных методах формования. Это, предположительно, связано с площадью контакта частиц: чем плотнее расположены частицы, тем вероятнее образование кристаллической фазы. Повышенная степень кристаллизации в шликерно-литых заготовках (см. рис. 1) обусловлена, скорее всего, присутствием дополнительного источника кислорода (подробнее этот аспект будет рассмотрен ниже).

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Некоторые исследователи показали, что определенную роль в образовании кристаллической фазы в кварцевой керамике играет газовая среда. Так, авторы статьи [5] пришли к выводу, что кислород влияет на кристаллизационную способность кварцевой керамики. Такое заключение было сделано при сравнении содержания кристаллической фазы при термообработке образцов в вакууме и в обычной атмосфере печи: в вакууме отмечались уменьшение содержания кристобалита на поверхности и его небольшое увеличение в объеме образцов, что объясняется отсутствием кислорода в печном пространстве. Такой же вывод сделан авторами публикации [6]: при нагреве кварцевого стекла до 1500 °С в атмосфере сухого азота и в глубоком вакууме наблюдалось полное отсутствие кристаллизации. Кроме того, было выдвинуто предположение о том, что кварцевое стекло имеет нестехиометрическое строение и его формулу можно представить в виде SiO_{2-x} . В таком случае процесс кристаллизации является следствием приведения кристаллической решетки к идеальному состоянию SiO_2 вследствие поступления кислорода извне.

Авторы публикации [7] пришли к такому же заключению, но, кроме того, получили данные о влиянии на заметное поверхностное образование кристаллической фазы избытка водорода и оксида углерода.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ОБРАЗОВАНИЕ КРИСТОБАЛИТА

Множество исследований, связанных с процессом кристаллизации керамики на основе кварцевого стекла, показали ожидаемое отсутствие тридимита и образование кристобалита в качестве кристаллической фазы. Основными при-

месями, которые приводят к кристаллизации, являются оксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Результаты подробного исследования на эту тему приведены в публикации [8]. Степень влияния оксида и его содержания на кристаллизационную способность кварцевого стекла показана на рис. 3.

Кроме того, отмечено [8], что при наличии в материале 0,03 % Na_2O и 0,15 % Al_2O_3 кристаллизация отсутствует, а при добавлении смесей оксидов щелочных и щелочноземельных металлов с оксидом алюминия кристаллизационная способность материала уменьшается. Авторы статьи [9] подтверждают эти результаты и связывают интенсификацию кристаллизации с образованием легкоплавких расплавов, которые кристаллизуются сами и в дальнейшем могут стать источниками центров кристаллизации.

Авторы публикации [10] изучали влияние оксидов редкоземельных элементов на образование кристобалита и установили, что оксиды La_2O_3 , Nb_2O_5 , Er_2O_3 и Yb_2O_3 уменьшают кристаллизационную способность материала. Кроме того, было отмечено, что добавка 2 % Yb_2O_3 чистой 99,9 % значительно ингибирует процесс кристаллизации.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ СЫРЬЯ

В настоящее время для производства сырья из плавного кварца применяют технологические процессы, разработанные еще в середине XX в. Каждый из методов обеспечивает получение сырьевых материалов с требуемыми характеристиками, но у каждого из них есть свои достоинства и недостатки [7]. Принципиально методы делятся на плавку в электрических печах и газопламенную плавку. Электрические методы при этом подразделяются на вакуум-атмосферный и вакуум-компрессионный, при котором плавление происходит под давлением инертного (для данного процесса) газа.

Ранее было отмечено, что для производства стекла используют кварц высокого качества с содержанием SiO_2 не менее 99,9 %. Немаловажную роль в электрической плавке играет также качество графитовых тиглей. Фактором, отрицательно влияющим на спекание керамики, может стать углерод, который поступает из некачественных тиглей, или кремний, который может восстанавливаться углеродом и в дальнейшем стать центром кристаллизации.

При производстве сырья газопламенным способом важно качество кварца. Однако при использовании кислородно-водородного пламени возникает гидратированная пленка на поверхности и в меньшей степени в объеме трубки или цилиндра из кварцевого стекла, которая

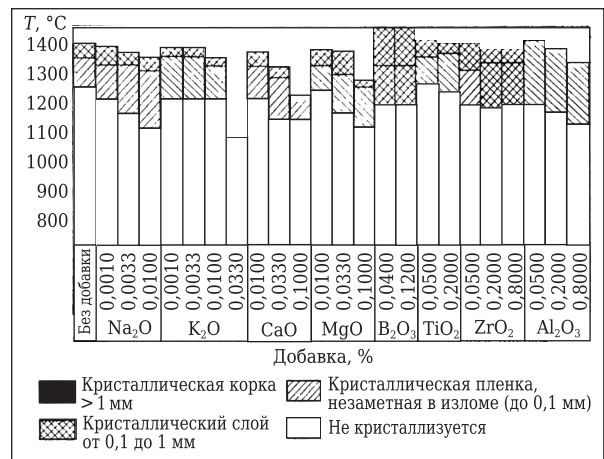


Рис. 3. Влияние оксидов на кристаллизационную способность кварцевого стекла [8]

диссоциирует с разрушением кремнекислородной цепочки, прикрепляя в зоне разрыва гидроксильную группу.

Как отмечено ранее, наличие источников кислорода обеспечивает образование более идеальной структуры кристаллической решетки и при обжиге керамики приводит к ее кристаллизации.

ВЛИЯНИЕ ПРОИСХОЖДЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ СРЕДЫ

На данный момент в открытых источниках отсутствуют исследования, касающиеся влияния непосредственно происхождения или состава дисперсионной среды на спекание технической кварцевой керамики. В некоторых научных работах можно встретить лишь выводы, сделанные в результате изучения других факторов.

Отправной точкой исследований, каким-либо образом связанных с этой областью, является неоднократно подтвержденное образование золя кремниевой кислоты в процессе мокрого измельчения кварцевого стекла. Из изучения доступных материалов можно сделать вывод, что влияния непосредственно кремниевой кислоты на спекание кварцевой керамики не наблюдается. Однако в некоторых научных работах, связанных с этим направлением исследований, присутствует один фактор, который может оказаться решающим в изучении влияния происхождения или состава дисперсионной среды. Этот фактор — полимеризация кремниевой кислоты с образованием силикагеля. Силикагель — высушенный гель, образующийся из перенасыщенных растворов кремниевой кислоты при $\text{pH} > 5-6$ и нагревании до 150–200 °C [11, 12]. В технологии технической кварцевой керамики используется режим обжига, предусматривающий сушку изделий как раз при

температуре около 200 °С продолжительностью примерно 2 ч. Исходя из этого, можно утверждать, что при этом возможно образование силикагеля.

Авторы публикации [13] обобщают результаты исследований, касающихся влияния происхождения и состава воды на структуру силикагеля. Можно сделать следующий общий вывод: дистиллированная или подкисленная вода создает на поверхности частиц силикагеля гидрофильный слой, который препятствует агрегации частиц, а обратный эффект наблюдается при использовании водопроводной или дистиллированной воды с растворенным в ней бикарбонатом кальция концентрацией, соответствующей водопроводной.

Исходя из вышеизложенного и существующих данных о попытке использования для производства изделий в качестве дисперсионной среды дистиллированной воды, можно предположить, что в процессе печной сушки*, действительно, происходит полимеризация кремниевой кислоты с образованием силикагеля, который способствует упрочнению сырца и улучшению процесса спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При термообработке заготовок из кварцевого стекла при производстве некоторых видов керамики важно отсутствие кристаллизации. При этом возникают трудности в поиске информации о причинах кристаллизации, так как даже в специализированной литературе может отсутствовать какой-либо фактор. В настоящей статье рассмотрены наиболее важные из них:

- влияние фракционного состава, способа подготовки проб и длительности термообработки. Высокодисперсные частицы, мокрый способ подготовки проб и продолжительный обжиг увеличивают вероятность и степень кристаллизации аморфной структуры;

Библиографический список

1. **Frenkel, J. J.** Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension / *F. F. Frenkel* // *J. Phys. (Moscow)*. — 1945. — Vol. 9. — P. 385–391.
2. **Kang, S. J. L.** Sintering: densification, grain growth and microstructure / *S. J. L. Kang*. — Elsevier : Oxford, 2005. — 266 p.
3. **Rahaman, M. N.** Sintering of ceramics / *M. N. Rahaman*. — Boca Raton : CRC Press, 2007. — 388 p.
4. **Pagliari, L.** A kinetic study of the quartz-cristobalite phase transition / *L. Pagliari, M. Dapiaggi, A. Pavese, F.*

* В технологии кварцевой керамики, осуществляемой на предприятии, различают сушку на воздухе при комнатной температуре и сушку в печи на остаточном тепле (Примеч. авт.).

- влияние газовой среды при термообработке. Установлено, что в кислородной среде (высокая влажность или избыток кислорода) и в восстановительной среде возрастает вероятность образования кристаллической фазы и ее содержание увеличивается;

- влияние примесей на образование кристаллической фазы. Наиболее активно кристаллизация происходит в присутствии примесей оксидов щелочных и щелочноземельных металлов, в то время как оксид алюминия и оксиды редкоземельных элементов уменьшают кристаллизационную способность материала;

- влияние способа получения сырья для производства кварцевой керамики на основе кварцевого стекла. Установлено, что при электроплавке возникает вероятность загрязнения углеродом или восстановившимся кремнием. Газопламенный метод закладывает основу для возникновения кристаллизации при термообработке керамики.

Сделано предположение, что в процессе сушки образуется силикагель разной структуры. В зависимости от условий образования он может обеспечивать дополнительное уплотнение материала, что приводит к его кристаллизации, а при высокотемпературной обработке — разрушаться с образованием кремния, который является центром кристаллизации. Кроме того, силикагель может выступать в качестве дополнительного источника кислорода. С другой стороны, силикагель может обеспечивать дополнительную прочность изделия после печной сушки.

Факт образования силикагеля и его вероятное влияние при термообработке не описаны ни в одном из открытых источников. Более того, в исследованиях, находящихся в открытом доступе, нет и намека на эти предположения. Поэтому в дальнейшем решено исследовать влияние непосредственно силикагеля на спекание аморфной кварцевой керамики.

Francescon // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33. — P. 3403–3410.

5. **Suzdal'tsev, E. I.** Fabrication of high-density quartz ceramics: Research and practical aspects. Part 3. Sintering of quartz ceramics / *E. I. Suzdal'tsev* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2005. — Vol. 46, № 5. — P. 384–390.

Суздальцев, Е. И. Научные и практические основы получения высокоплотной кварцевой керамики. Часть 3. Спекание кварцевой керамики / *Е. И. Суздальцев* // *Новые огнеупоры*. — 2005. — № 10. — С. 60–67.

6. **Боганов, А. Г.** Закономерности кристаллизации и природа кварцевого стекла / *А. Г. Боганов, В. С. Руденко, Г. Л. Башнина* // *Неорганические материалы*. — 1966. — Т. 2, № 2. — С. 363–379.

7. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / *О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский*. — М. : Стройиздат, 1965. — 259 с.

8. **Кинд, Н. Е.** Влияние различных добавок на свойства непрозрачного плавленого кварца / Н. Е. Кинд, Г. А. Махлина // Стеклообразное состояние. Тр. третьего Всесоюзного совещания, Ленинград, 1960. — С. 331–334.

9. **Суздальцев, Е. И.** Научные и практические основы получения высокоплотной кварцевой керамики. Часть 1. Основные сведения о кварцевом стекле и кварцевой керамике / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2005. — № 8. — С. 48–54.

10. **Ma, Fei.** Effect of rare earth nano-oxide on sintering and crystallization of fused quartz ceramic materials / Fei Ma, Zhifa Wang, Jinglong Bu [et al.] // Adv. Mater. Res. — 2010. — Vol. 97–101. — P. 880–883.

11. Интернет-портал Chem.ru [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://chem.ru/silikagel.html>.

12. **Хабабутдинов, Д. А.** Характеристика сорбционных свойств адсорбентов на основе силикагелей / Д. А. Хабабутдинов, Ф. В. Новиков // Worldscience: problems and innovations. Сб. статей победителей VII международной научно-практической конференции, 2017. — С. 25–27.

13. **Неймарк, И. Е.** Силикагель, его получение, свойства и применение / И. Е. Неймарк, Р. Ю. Шейнфайн. — Киев : Наукова думка, 1973. — 200 с. ■

Получено 08.10.21

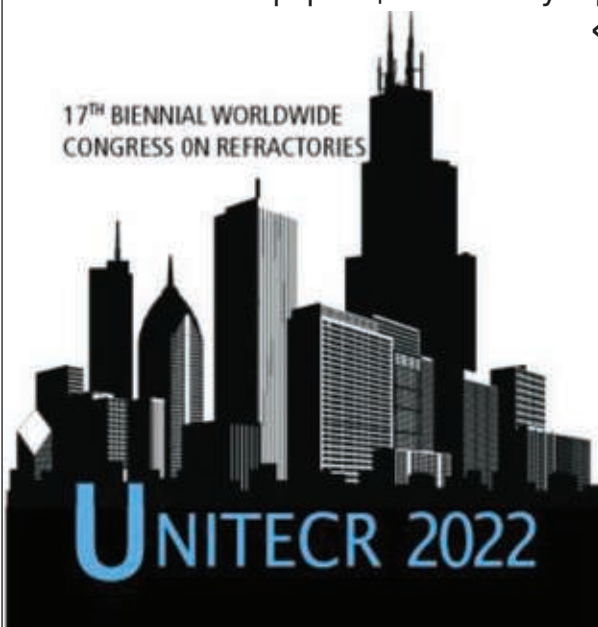
© И. А. Чернышев, Е. В. Маслова,
Д. В. Харитонов, А. А. Анашкина, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

UNITECR 2022 — 17-й всемирный конгресс и объединенная международная техническая конференция по огнеупорам

«Огнеупоры как глобальная отрасль»

15–18 марта 2022 г.
Чикаго, США



Тезисы докладов принимаются по основным темам:

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

ceramics.org

К. Т. Н. В. И. Кулик¹, К. Т. Н. А. С. Нилов¹ (✉), К. Т. Н. Е. А. Богачев²

¹ ФГБОУ ВО «Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ» им. Д. Ф. Устинова», Санкт-Петербург, Россия

² АО «Композит», г. Королев Московской обл., Россия

УДК 666.762.85:66.02:62-9

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НЕРАЗЪЕМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ, С АНАЛОГИЧНЫМИ И ДРУГИМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Проведен анализ использования методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбидокремниевых керамоматричных композиционных материалов (КМК) с аналогичными материалами, а также с углерод-углеродными материалами (УУКМ) и графитом. Рассмотрены основные проблемы при соединении КМК с углеродсодержащими материалами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов, существенным различием ТКЛР КМК и припоев, с образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов пайки, реакционного и газофазного связывания, склеивания для соединения КМК типа C_f/SiC с различными углеродсодержащими материалами. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и клеев, технологические режимы процессов соединения. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные соединения деталей из КМК и различных типов углеродсодержащих материалов.

Ключевые слова: неразъемные соединения, пайка, диффузионное соединение, реакционное связывание, припой, теплостойкие клеи, керамоматричные композиты, карбидокремниевая матрица, углеродсодержащие материалы.

ВВЕДЕНИЕ

Современные композиционные материалы (КМ) открывают широкие возможности создания изделий, предназначенных для самых различных отраслей промышленности. Для изделий с экстремальными условиями эксплуатации особую перспективу имеют волокнисто-армированные КМ на основе керамических матриц (керамоматричные композиты — КМК). Эти материалы характеризуются уникальным комплексом эксплуатационных свойств и способны функционировать в условиях воздействия механических и тепловых ударов, высоких температур, абразивосодержащих, агрессивных и радиационных сред [1]. Наиболее широкое практическое применение в на-

стоящее время получили КМК с SiC -матрицей, армированной углеродными волокнами (УВ) (КМК системы C_f/SiC) [2]. Технологии, используемые для получения КМК (как и для КМ в целом), позволяют создавать изделия достаточно сложной геометрической формы. Однако часто возникают ситуации, когда требуется дополнительно соединить уже отформованную деталь из КМК с другими элементами. Это может быть связано с необходимостью либо формирования более сложной инженерной конструкции, либо придания изделию специальных эксплуатационных свойств.

Для получения компонентов большого размера и сложной формы детали из КМК могут соединяться с разными металлами и сплавами [3–5], керамикой, углеродсодержащими материалами (графит, КМ с углеродной и керамической матрицами). Соединение КМК системы C_f/SiC с однотипными или различными углеродсодержащими материалами представляет практический интерес ввиду идентичных или близких значений их теплофизических характеристик,



А. С. Нилов
E-mail: alexey.s.nilov@gmail.com

что минимизирует температурные напряжения при высокотемпературной эксплуатации в такого рода соединениях. Среди различных методов, применяемых для соединения этих материалов, выделяются методы пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания, способные обеспечивать надежные, прочные, высокотемпературные соединения.

Качество соединения КМК с разными материалами, в том числе и его принципиальная возможность, требует учета большого количества факторов: типов соединяемых материалов и их физико-механических, теплофизических, химических свойств; типа связывающего материала; технологических условий соединения (температура, давление, время, наличие вакуума или инертной среды); характеристик поверхности перед соединением и других условий.

Необходимо отметить, что свойства КМК, помимо их состава и структуры армирования, во многом определяются методом изготовления композита. В настоящее время для получения КМК с SiC-матрицей используются три основных технологических метода [6]:

- жидкофазные процессы, основанные на высокотемпературном пиролизе кремнийорганических связующих, которыми пропитывают пористый каркас, с выделением твердого остатка, обогащенного SiC (процессы PIP — Polymer Infiltration and Pyrolysis);

- метод жидкофазного силицирования, основанный на инфильтрации углеродсодержащей заготовки расплавом кремния с образованием карбидокремниевой матрицы (процессы LSI — Liquid Silicon Infiltration);

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

Каждый из этих трех методов базируется на принципиально разных физико-химических процессах и приводит к получению КМК, различающихся как составом и структурой, так и свойствами. Получаемые по разным технологиям КМК имеют разный химический состав матрицы в поверхностных слоях: в процессах CVI образуется практически чистая карбидкремниевая матрица стехиометрического состава; в процессах PIP матрица, как правило, имеет нестехиометрический состав с преобладанием атомов C или Si; еще более сложный состав имеет матрица, получаемая в процессах LSI — она включает SiC и остаточные Si и C. Эти особенности химического состава КМК необходимо учитывать при оценке реакционной способности компонентов припоя.

Цель данной работы — анализ практического опыта использования методов пайки, реакци-

онного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературного соединения КМК типа C_f/SiC с углеродсодержащими материалами.

ПАЙКА КМК С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Соединяемые пайкой C_f/SiC и различные углеродсодержащие материалы, такие как графит, стекловидный углерод, УУКМ и аналогичный КМК, очень близки друг другу по природе веществ, лежащих в основе этих материалов. Поэтому для них могут быть предложены типовые материалы припоев и технологии, специализированно применяемые для пайки углеродсодержащих материалов. Тем не менее исследователи активно осуществляют поиск оригинальных припоев и условий пайки, оптимальных для конкретных композиций и условий их эксплуатации. Для создания такого рода соединений применяют диффузионную пайку, пайку активными и неактивными металлами, а также керамические припои. Припои могут быть изготовлены в виде паст, лент различной толщины и порошков.

На контактных поверхностях C_f/SiC присутствуют C, SiC, а также Si (для технологии LSI). По реакционной способности SiC с металлами припоя можно выделить две группы: металлы (Ni, Co, Fe и т. д.), которые реагируют только с Si, и активные металлы (Zr, Ti, Hf, Mn и др.), способные реагировать как с Si, так и с C [7]. Активные металлы хорошо смачивают C и SiC, активно реагируют с C, создавая различного вида карбиды, способствуя образованию прочного паяного соединения. Чем больше активного металла в припое, тем выше качество паяного соединения, но, с другой стороны, соединение становится более хрупким, увеличивается деградация углеродных волокон и в зоне пайки появляются остаточные напряжения. В качестве наполнителей к активным металлам используют Cu или Cu–Ag. Кроме того, дополнительно к наполнителям могут вводиться Ni, Be, Cr, V, In, Co, W.

Диффузионная пайка

Для соединения C_f/SiC с аналогичными и другими углеродсодержащими материалами может применяться высокотемпературная диффузионная пайка под давлением с использованием различного вида порошковых и/или фольговых припоев.

Для соединения C_f/SiC-композитов с высокой открытой пористостью в работе [8] использовался твердый порошковый припой Ti₃SiC₂. Прочность такого рода соединения определяется, во-первых, взаимной диффузией атомов соединяемых материалов с протеканием химических реакций связи с образованием карбидов

в межфазной зоне и, во-вторых, пластическим заполнением поровых каналов в соединяемых материалах припоем Ti_3SiC_2 , который при температурах выше $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ становится вязкопластичным и при остывании выполняет роль своего рода «гвоздя» в данном соединении (рис. 1).

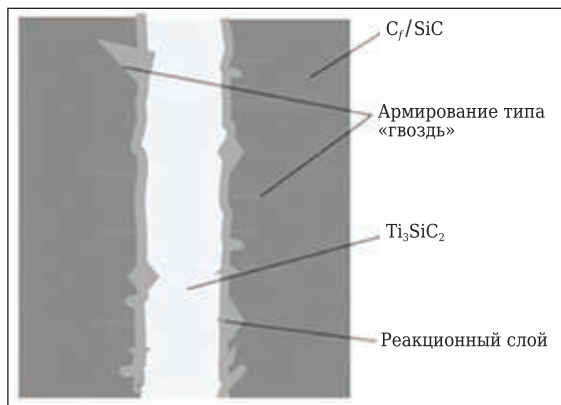


Рис. 1. Схематическая диаграмма зоны соединения деталей из КМК с Ti_3SiC_2 -припоем [4]

В работе [9] отмечается также, что при использовании Ti_3SiC_2 -припоя прочность соединения обуславливается, с одной стороны, наличием в межфазной зоне слоистых керамических частиц Ti_3SiC_2 , которые обладают пластичностью по своей природе и могут способствовать релаксации тепловых напряжений в соединениях, а с другой — химическими реакциями между Ti_3SiC_2 и базовыми материалами, которые приводят к хорошему межфазному сцеплению.

Композиты C/SiC были успешно спаяны при помощи присадочной фольги $Ti-Zr-Be$ [10]. Паяное соединение состояло из TiC , Ti_3SiC_2 , ZrC , Be_2C , $Be_{17}Ti_2$ и твердого раствора на основе Ti ($\beta-Ti$). Реакционные слои $TiC + Ti_3SiC_2/ZrC + Ti(Zr)-Si-C + Be_2C$ формировались вблизи стороны композита C/SiC , в то время как реакционный слой $\beta-Ti + Be_{17}Ti_2 + Ti(Zr)_3SiC_2$ с небольшим количеством ZrC , $TiSi_2$ и частиц Be_2C образовывались в центре стыка. С повышением температуры пайки или длительности выдержки количество соединения $\beta-Ti$ в промежуточном слое постепенно уменьшалось, в то время как толщина реакционного слоя постепенно увеличивалась. При температуре пайки $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлении 5 МПа , длительности выдержки 15 мин может быть достигнут максимальный предел прочности при сдвиге паяного соединения ($136,63\text{ МПа}$ при комнатной температуре).

С использованием смешанного порошка $Ti-Si-C$ в качестве связующего материала композит C/SiC был соединен с композитом C/SiC путем диффузионного связывания горячим прессованием *in situ* способом [11]. Результат испытания на сдвиг показал, что соединение, полученное

при $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин , имеет максимальный предел прочности при сдвиге ($11,1\pm 1,1$) МПа, который обеспечивает как реакционные соединения TiC , Ti_3SiC_2 и SiC у поверхностей раздела, так и эффект «гвоздя» за счет заполнения припоем пористой структуры соединяемых элементов.

Один из новых и очень перспективных методов получения плотных и прочных соединений является искровое плазменное спекание (Spark Plasma Sintering — SPS) — инновационная технология разогрева и спекания порошковых и фольговых материалов, позволяющая получать высокотемпературные, композиционные, наноструктурные, градиентные типы соединений [12]. Технология SPS основана на прохождении импульса постоянного тока непосредственно через соединяемые материалы и материал припоя, при этом генерируются очень высокие скорости нагрева и охлаждения. Данный метод позволяет достигнуть 100% уплотнения зоны соединения при более низких температурах и меньших временных затратах, чем при обычной горячей диффузионной пайке, что позволяет исключить деградацию компонентов КМК, а также делает SPS экономически выгодной технологией.

Композиты C/SiC с CVD-SiC-покрытием были соединены методом SPS с использованием Ti -фольги в качестве соединительного материала [13]. Температура пайки $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ при длительности пайки 3 мин . Предел прочности при сдвиге соединенных C/SiC составил $24,6\text{ МПа}$. При этом отмечено, что образование в межфазной зоне главным образом Ti_3SiC_2 обуславливало снижение прочности соединения.

Аналогичное соединение с помощью Ti -фольги методом SPS образцов C/SiC , покрытых CVD-SiC, проводилось в работе [14], при этом предел прочности при сдвиге составил $31,4\text{ МПа}$ при температуре соединения $1237\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует прочности межслойного сдвига композитов. Особенностью данной технологии соединения была чрезвычайно высокая скорость нагрева — $9600\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ в сочетании с очень коротким временем обработки (менее 10 с), что препятствует протеканию любой реакции между покрытием CVD-SiC и прослойкой Ti . Поэтому было сформировано чисто металлодиффузионное соединение на основе Ti без Ti_3SiC_2 , тормозящего процесс диффузии в межфазной зоне. Отмечается, что, в отличие от работы [13] было получено более прочное соединение при меньших температуре пайки и длительности нагрева.

Композиты $3D\ C/SiC$ с SiC -покрытием были успешно соединены с использованием технологии SPS с промежуточным слоем из порошков $Ti-Si-C$ [15]. Регулируя температуру соединения, промежуточный слой *in situ* переходил от соединений $Ti-Si-C$ к зернам Ti_3SiC_2 без разло-

жения. Из-за пластической деформации зерен Ti_3SiC_2 способность промежуточного слоя препятствовать распространению трещин увеличилась. Предел прочности при сдвиге данного соединения составил $(51 \pm 3,0)$ МПа.

Аналогичное соединение C_f/SiC -композитов с покрытием CVD-SiC и без покрытия были соединены с помощью уже предварительно спеченной фольги Ti_3SiC_2 методом SPS [16]. Для КМК с покрытием отмечаются диффузионное соединение и проникновение Ti_3SiC_2 в поверхностные трещины в покрытии CVD-SiC, что позволило связке лучше интегрироваться с материалом матрицы. Для КМК без покрытия наблюдалось сочетание твердофазной реакции и диффузионного связывания. Наличие хрупких карбидных связок обуславливает более низкий предел прочности при сдвиге (19,1 МПа) по сравнению с C_f/SiC с покрытием из CVD-SiC (31,1 МПа).

В работах [17–19] соединяли C_f/SiC -композиты с SiC-покрытием с разными типами комбинаций фольговых соединительных прослоек по технологии SPS.

Многослойные фольговые системы Mo–W–Mo использовали для создания диффузионной связи с поверхностями, покрытыми SiC [17]. Соответствующие межфазные реакции с образованием карбидов и силицидов привели к более высокой межфазной прочности сцепления для температур ниже 1600 °C (предел прочности соединения при сдвиге (83 ± 6) МПа). Однако при более высоких температурах (1800 °C) отмечается чрезмерный рост межфазных частиц с высокой анизотропией теплового расширения (например, Mo_5Si_3 и Mo_5Si_3C), в результате чего тепловое остаточное напряжение значительно увеличилось и было образовано большое количество межфазных дефектов, значительно снизивших прочность соединения.

При соединении C_f/SiC -композитов прослойкой из Ti–Nb–Ti при 1200 °C предел прочности образцов при сдвиге достигал (61 ± 6) МПа, как следствие диффузионных процессов на границах раздела [18]. Однако более высокая температура соединения (1600 °C) привела к значительно более низким значениям предела прочности при сдвиге, и это было связано с наблюдаемым истощением атомов Si и пустот Киркендала на границе соединения. Было замечено, что микропустоты, образованные в результате эффекта Киркендала, быстро растут с увеличением температуры соединения, что приводит к катастрофическому разрушению соединения.

Анализ соединения C_f/SiC -композитов многослойным Ni–Ti–Nb припоем выявил пилообразную межфазную структуру, образовавшуюся в результате неоднородного растворения SiC-покрытия в процессе соединения [19]. Эта структура существенно повысила прочность межфазного сцепления композитов, что обусло-

вило высокий предел прочности при сдвиге, составивший (108 ± 5) МПа.

Пайка активными металлическими припоями

Пайку C_f/SiC с аналогичными и другими типами углеродсодержащих материалов осуществляют различными типами активных припоев с разной организацией структуры. В таблице приведены наиболее часто применяемые активные припои для пайки углеродсодержащих материалов, к которым относятся и КМК, армированные углеродными волокнами [20].

В работе [21] для соединения стекловидного углерода с C_f/SiC были предложены типовые припои, рекомендованные для пайки углеродсодержащих материалов: CB6 ($Ag_{98,4}In_{1,6}$), Cusil-ABA, CB5 ($Ag_{64}Cu_{34,2}Ti_{1,8}$), Copper-ABA, CB4 ($Ag_{70,5}Cu_{26,5}Ti_3$), CB2 ($Ag_{96}Ti_4$). Пайку проводили в вакууме по технологическим режимам, рекомендованным для каждого типа припоя. Для структуры припоя были отмечены характерные зоны, состоящие из Si–SiC– $TiSi_2$, $TiSi_2$ –SiC– Ti_3SiC_2 , $Ti_{1-x}SiC$ – Ti_3SiC_2 или SiC– Ti_{1-x} – Ti_3SiC_2 . Полученные результаты показали, что, в принципе, все припои могут быть применены для данного типа пайки, но наилучшие показатели достигаются при использовании припоя Cusil-ABA. Отмечается, что содержание Ti в припое должно быть ниже 4 мас. %. В противном случае происходит сильное разрушение волокна с образованием карбидов Ti, что может снизить механические свойства соединения.

В работе [22] вакуумную пайку односторонних КМК (C_f/SiC , полученных методом CVI) осуществляли припоями Ag–35,5Cu–1,8Ti и Ag–27,4Cu–4,4Ti при 880 °C в течение 10 мин с образованием соединяющей TiC-фазы на поверхности SiC. Предел прочности при трехточечном изгибе при комнатной температуре для данных типов соединений составил 132,5 и 159,5 МПа соответственно.

Кроме типовых марок припоев могут применяться и другие оригинальные порошковые пая-

Припои для пайки углеродсодержащих материалов

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

ющие смеси. В работе [23] в качестве активного материала для пайки однотипных КМК (C_f/SiC) использовали Pd и V. Пайку осуществляли порошковым припоем 60Pd–40Co с добавлением 2–10 об. % ванадия от объема (Pd, V). На первом этапе прессованием формировали паяющий слой из выбранных порошков. Далее этот припой использовали для пайки КМК в вакууме при 1350 °C в течение 20 мин.

В качестве порошкового припоя может быть использована композиция Cu–Au–Pd–V [24]. Пайку проводили в вакууме при 1170 °C. При этом предел прочности соединения при трехточечном изгибе составил 135 МПа. Как в первом, так и во втором случае главным реакционно-связывающим элементом является V, образующий карбиды при контакте с C.

Наполнитель Ni–Pd–Pt–Au–Cr (фольга) был предложен для соединения C_f/SiC -композиций [25]. В условиях пайки при 1200 °C в течение 10 мин предел прочности соединения при изгибе композиции C_f/SiC – C_f/SiC составил всего 51,7 МПа при комнатной температуре. Однако при использовании дополнительного слоя Mo (0,2 мм) значение этого параметра для соединения C_f/SiC –(Ni–Pd–Pt–Au–Cr)–Mo–(Ni–Pd–Pt–Au–Cr)– C_f/SiC заметно увеличилось до 133,2 МПа (при комнатной температуре) и 149,5 МПа (при 900 °C). На границе раздела между C_f/SiC и Mo

молибден участвует в межфазных реакциях с образованием реакционных слоев Cr_3C_2/Mo_2C на поверхности C_f/SiC . Улучшение предела прочности соединения следует в основном отнести к образованию MoNiSi (рис. 2).

3D-композиты C_f/SiC паяли в вакууме с активным наполнителем Cu–Ti–Al при 950–1040 °C в течение 10–30 мин [26]. На границе раздела образовывался реакционный слой, заполненный мелкими зернами карбида титана и силицида титана. Частицы карбида титана и силицида титана и нитевидные кристаллы также образовывались in situ в паяном шве. Предел прочности при сдвиге соединения, спаянного при 970 °C в течение 15 мин, составил 85, 33 и 18 МПа при комнатной температуре, 600 и 800 °C соответственно.

Для соединения C_f/SiC – C_f/SiC были исследованы несколько типов припоев системы AuNi(Cu)–Cr [27]. Присадочные сплавы были изготовлены в виде фольги толщиной 0,1 мм методом быстрого затвердевания. Смачиваемость припоев AuNi(Cu)–Cr улучшалась с увеличением содержания Cr. Было обнаружено, что Cr участвует в межфазных реакциях и между композитом и припоями образуется тонкий реакционный слой Cr_3C_2 . Никель значительно диффундировал в матрицу C_f/SiC и прореагировал с SiC, после чего образовалось соединение Ni_2Si . Соединения C_f/SiC , паянные Au–Ni20–Cr10 (мас. %) и Au70–Ni10–Cu10–Cr10 (мас. %), демонстрируют средние значения предела прочности при трехточечном изгибе 154,5 и 171,6 МПа при комнатной температуре соответственно. Однако для 2 типов соединений наблюдается заметная разница в этом показателе при 600 °C, т. е. в первом случае она составляет 75,2 МПа, а во втором уменьшилась до 28,6 МПа. Медь в сплавах системы AuNi–Cr может увеличивать предел прочности соединений C_f/SiC при комнатной температуре, но при повышенной температуре она оказывает негативное воздействие. Когда температура испытания достигает 700 °C, предел прочности при изгибе этих двух типов соединений снижается до 17,7 и 9,8 МПа соответственно.

Пайка неактивными металлическими припоями

Еще одним из способов соединения КМК с керамической матрицей является пайка неактивными или слабореактивными по отношению к компонентам КМК металлическими припоями. К такого рода материалам относятся Cu, Fe, Ni, Mn и т. д., а в первую очередь

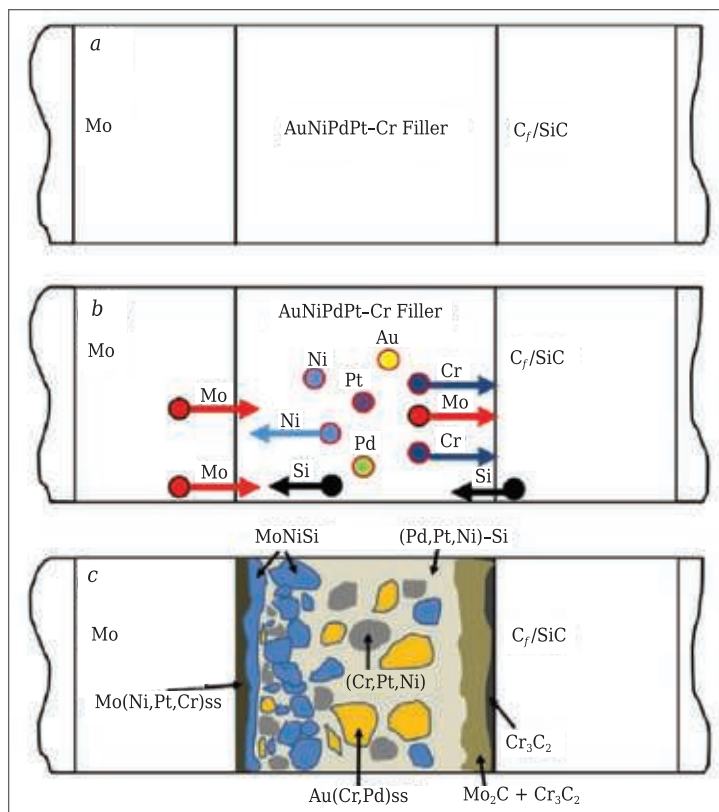


Рис. 2. Модель эволюции интерфазной зоны: а — физический контакт между композитом C_f/SiC и прослойкой Mo; б — атомная диффузия; в — межфазные реакции и образование соединения [25]

Ni, который очень хорошо смачивает и C, и SiC, образуя достаточно прочные адгезионные связи с компонентами КМК, но при этом с ними практически химически не реагирует.

Для высокопористых КМК, получаемых методами CVI и PIP, может быть использована технология связывания однотипных деталей из C_f/SiC с помощью промежуточных соединений неактивных припоев, проникающих в пористую структуру КМК и заполняющих их. После застывания этот интерслой, например на основе Ni, надежно обеспечивает адгезионную и своего рода механическую связь между соединяемыми деталями. Данная технология также предполагает возможность введения в соединяющий слой и химически активных элементов, таких как Ti или Cr [28].

Для соединения монолитной SiC-керамики и/или C_f/SiC -композиата применяются различные типы припоев, неактивных по отношению к SiC, таких как 64 ат. % Si – 34 ат. % Ni (температура эксплуатации до 880 °C) [29]; 57,5 ат. % Si – 32,5 ат. % Ni – 10 ат. % Al (температура эксплуатации до 880 °C) [30]; Si и один или несколько металлов из ряда: Cr, Re, V, Ru, Ir, Ro, Pd, Co, Pt, Ce, Zr для получения высокотемпературных припоев [31]; Si – 16(18)Cr с температурой пайки 1300 °C и пределом прочности при сдвиге 80 МПа [32] и др.

При пайке пористых КМК C_f/SiC , и в частности с использованием припоев на основе Si, возникают определенные проблемы. Во-первых, припой может переводить открытые поры в закрытые и создавать дефектные зоны (рис. 3), во-вторых, из-за неопределенности с заполнением пор трудно регулировать толщину паяного слоя, в-третьих, в порах остается достаточно большое количество непрореагировавшего Si, который может негативно сказаться на прочностных характеристиках изделия в процессе его высокотемпературной эксплуатации.

Решение данной проблемы было предложено в патенте [33], в котором на первом этапе паяемые поверхности C_f/SiC -композиата (в том числе и поверхности пор) обрабатываются расплавом Si или кремнийсодержащего сплава, после остывания проводится механическая обработка и далее полученные поверхности покрываются слоем SiC, наносимым, например, методом CVD, для защиты УВ и капсулирования Si в порах. Теперь паяемые поверхности состоят из чистого SiC и для их соединения могут применяться неактивные по отношению к SiC припои.

По очень близкой технологии, названной авторами RM-wrap (RM — тугоплавкие металлы Mo, Ta, Nb и др. в матрице из Si), осуществлялась пайка элементов из C_f/SiC -композиатов [34]. Высокотемпературный и коррозионно-стойкий соединительный интерслой $MoSi_2/Si$ с низким ТКЛР ($3,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) образовывался in situ по реак-

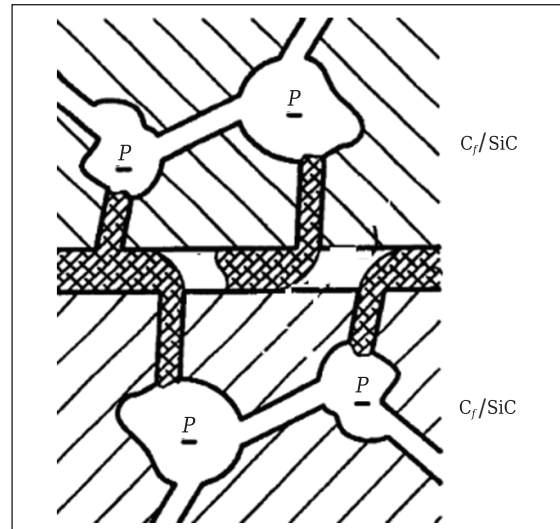


Рис. 3. Схема заполнения поровых каналов P припоем [33]

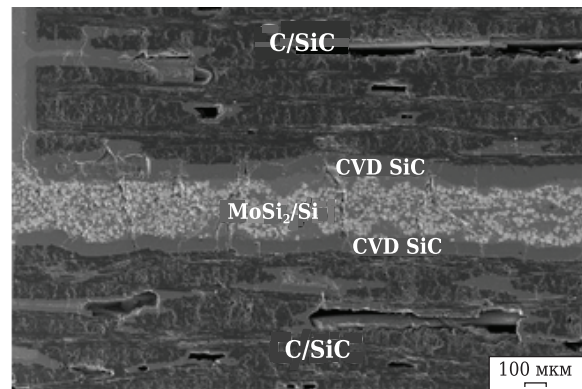


Рис. 4. Mo-wrap соединение деталей из C_f/SiC [34]

ции Si и Mo при 1450 °C в потоке Ar. Для закрытия пор и защиты УВ от расплава Si паяемые поверхности покрывали защитным SiC-покрытием методом CVD (рис. 4).

Пайка керамическими припоями

Соединение C_f/SiC -композиатов стеклокерамикой имеет ряд весьма существенных достоинств, таких как герметичность, возможность самозалечивания микротрещин вязким потоком остаточной стекловидной фазы при средневысоких температурах, настраиваемый коэффициент теплового расширения, стабильность теплофизических и прочностных свойств при температурах >1000 °C, возможность избежать использования контактного давления при пайке и проведения процесса соединения в окислительной среде (на воздухе), что позволяет избежать применения дорогостоящего оборудования.

В работе [35] элементы из C_f/SiC соединяли стеклокерамическим материалом на основе боросиликатного стекла ($70,4 SiO_2 - 2,1 Al_2O_3 - 17,5 B_2O_3 - 10 BaO$) и Yb_2O_3

без давления. Порошки из стеклянной матрицы и Yb_2O_3 смешивали с этанолом и шликерным методом размещали между пластинами из КМК, далее спекали при 1200°C в течение 1 ч. В результате спекания в стеклокерамическом слое образовывался высокотемпературный $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ в окружении стеклофазы с ТКЛР, равным $3,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что очень близко к ТКЛР КМК. Полученная система на основе $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ демонстрирует свойство самовосстановления при $1000\text{--}1150^\circ\text{C}$, что очень важно для залечивания микротрещин в соединении при повторном высокотемпературном нагреве после охлаждения. Стеклокерамическое соединение демонстрирует очень высокую адгезию к КМК, образуя прочное соединение с пределом прочности при сдвиге $\sim 35 \text{ МПа}$.

Однако следует с осторожностью относиться к возможности непосредственного контакта УВ в КМК и связи на основе оксидных соединений. Это связано с тем, что при высокотемпературном использовании такого рода соединений относительно низкую устойчивость обнаруживают оксиды, особенно более легких металлов, вступающие при высоких температурах во взаимодействие с углеродом. При этом наблюдается восстановление оксидов углеродом с образованием карбидов, например у SiO_2 при 1200°C [36]. Поэтому при использовании оксидных связей желательно применение на C_f/SiC высокотемпературных химически инертных защитных покрытий, например SiC .

В работе [37] в качестве стеклокерамического соединения предложена градиентная структура на основе систем $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) и $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LAS) с получением на поверхности C_f/C -композита с SiC -покрытием (CVD-метод, MTS-прекурсор) $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (LMAS) граничного слоя, имеющего хорошую адгезию к SiC -покрытию и эффективно улучшающего распределение термических напряжений из-за разности ТКЛР между переходным слоем SiC и стеклокерамикой LAS и, как след-

ствие, повышающего прочность соединения. Комбинированный керамический соединяющий слой был получен двухэтапным методом: сначала спеканием слоистой структуры и далее горячим прессованием в вакууме при 1300°C в течение 30 мин (рис. 5).

Предел прочности при сдвиге данного соединения составляет $\sim 20 \text{ МПа}$, что на 30,7 % выше, чем у однослойной LAS-системы. Следует отметить, что предел прочности соединения при сдвиге для высокопористых композитов выше на 63,6 %, чем у малопористых, что объясняется упрочнением соединяющего слоя за счет заполнения поровой структуры соединяемых материалов стеклокерамикой, эффект типа «гвоздя».

Для КМК SiC_f/SiC , что очень близко по природе к КМК C_f/SiC с SiC -покрытием, применяли соединение на основе стеклокерамики системы $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [38]. Предел прочности при сдвиге данного соединения, предназначенного для обеспечения работоспособности конструкции в условиях высокой температуры и радиации, составил $\sim 50 \text{ МПа}$. Для аналогичного соединения со стеклокерамической связкой системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, сформированной при температуре пайки 1500°C , и имеющей ТКЛР $5,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, — 28 МПа [39]. В работе [40] данный припой успешно был применен и для соединения деталей из КМК C_f/SiC без покрытия.

РЕАКЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ

Другим прочным и надежным методом соединения изделий из C_f/SiC (или их полуфабрикатов УУКМ) является метод реакционного связывания, основанный на образовании карбидкремниевой связки через преобразование углеродсодержащей прослойки между деталями из УУКМ в связку на основе SiC с пропиткой ее и самого полуфабриката расплавом Si (технология по методу LSI) [41, 42] (рис. 6).

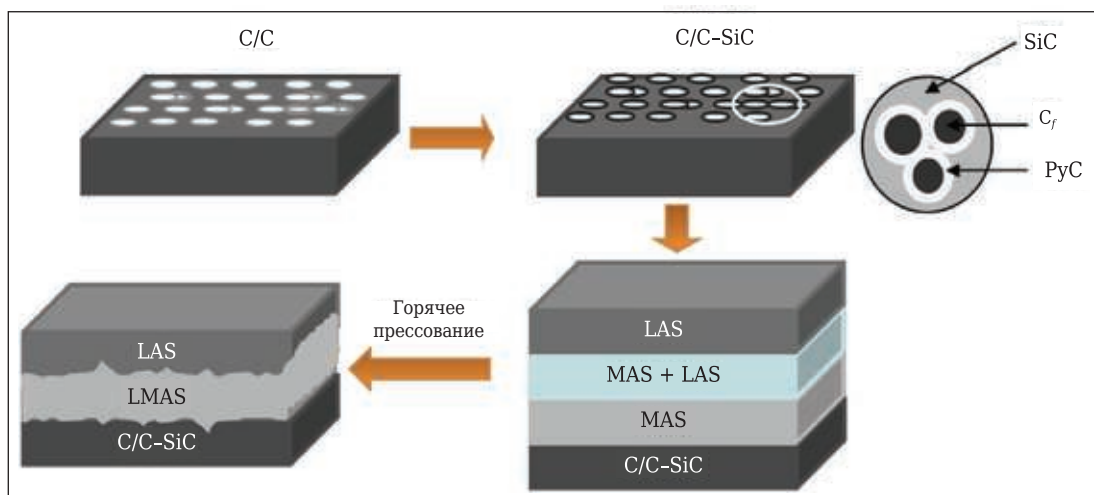


Рис. 5. Получение градиентного стеклокерамического соединения [37]

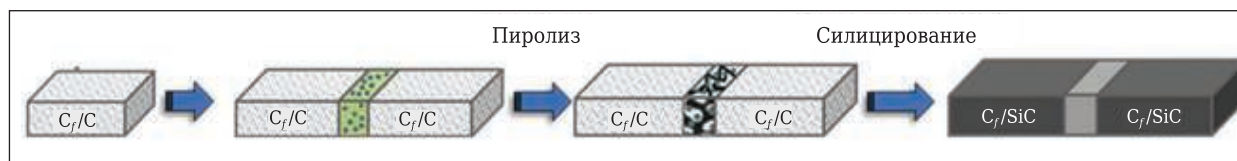


Рис. 6. Технологический процесс получения реакционной связи, совмещенного с получением конечного КМК [41]

Так, в работе [41] для получения монолитного вентилируемого тормозного диска, состоящего из двух частей C_f/SiC -композита, использовали метод реакционного связывания. Две углерод-углеродные заготовки, полученные после карбонизации углепластиковых полуфабрикатов, склеивали пастой, состоящей из порошка углерода и фенольной смолы. Склеенное изделие подвергали пропитке расплавом Si (технология LSI), при этом образовывался как конечный КМК, так и соединяющий карбидокремниевый слой, реакционно-связанный с материалом соединяемых частей тормозного диска.

Реакционное связывание уже готовых деталей из C_f/SiC возможно также через проведение химической реакции внутреннего силицирования в соединяющей прослойке при высоких температурах при взаимодействии расплава порошкообразного Si с углеродом, образовавшимся после пироллиза полимерных смол, а также порошковыми углеродными добавками, углеродными волокнами и остаточным C в C_f/SiC . Такая технология получила название ARCJoinT (affordable robust ceramic joining technology) [43]. Помимо порошков C и Si в состав пасты могут вводиться порошки SiC и аморфного бора [44]. Введение в состав предлагаемой композиции порошка аморфного бора в количестве 5–15 мас. % позволяет повысить скорость образования и выход фазы SiC при нагреве до 1500 °C в вакууме соединяемого изделия. Кроме того, бор образует твердые включения в карбидной фазе, что может увеличивать прочность соединения керамического материала. Стойкость соединения к термоциклированию возрастает по сравнению с соединениями, полученными с применением композиций, не содержащих бор. Предел прочности полученного соединения при сдвиге составил 21 МПа.

СОЕДИНЕНИЕ C_f/SiC -КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЗОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Альтернативный вариант твердо- и жидкофазным методам получения паяных соединений предложен в работах [45, 46]. В них рассмотрена возможность получения соединения между

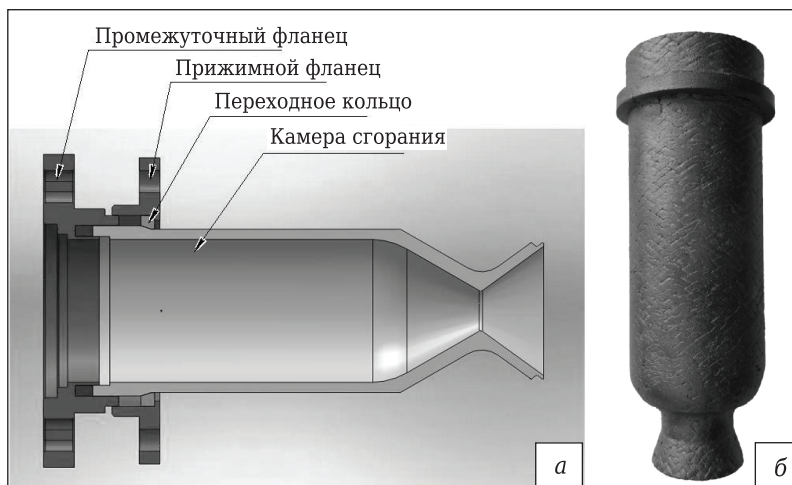


Рис. 7. Модельная КС с переходным кольцом из C_f/SiC : а — сборочный чертеж; б — внешний вид с переходным кольцом [46]

C_f/SiC с аналогичным и другими типами материалов путем химического газофазного осаждения SiC из метилсилана CH_3SiH_3 [47] в тонкий зазор между переходным кольцом и цилиндрической поверхностью КМК (рис. 7). Цилиндрическая оболочка камеры сгорания (КС) двигателя малой тяги, соединяемая с переходным кольцом, была получена методом CVI путем осаждения в объем пористой углеволокнистой заготовки SiC из газовой фазы метилсилана до плотности 1,7 г/см³, содержание SiC составило 30 % (см. рис. 7, б). Переходное кольцо сделано из аналогичного КС материала.

Молекулы газообразного метилсилана проникают в область контакта соединяемых деталей, в которой происходит формирование узла стыка соединения за счет постепенного заполнения зазора высокопрочным керамическим осадком и образования соединяющего слоя. При этом метилсилан диффундирует и в поверхностные поры композитной КС и кольца, в которых в результате реакции термической диссоциации происходит осаждение SiC на поверхности пор, дополнительно уплотняя их. Таким образом, прочность данного соединения обеспечивается за счет механизма диффузионно-механического сцепления керамического осадка с КМК КС и кольца.

СКЛЕИВАНИЕ КМК С УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Важное место при создании высокотемпературных неразъемных соединений занимают

разного рода теплостойкие клеевые композиции. Главными достоинствами таких соединений являются их высокая теплостойкость; возможность проводить соединение при низких температурах, что не приводит к термической деградации компонентов КМК при склеивании; возможность соединения крупногабаритных изделий сложной геометрии; простота оборудования и условий протекания процесса; возможность проведения ремонтных операций и др. И хотя прочностные характеристики клеевых соединений не слишком высокие, для условия воздействия умеренных силовых нагрузок их применение является вполне оправданным.

По своей природе высокотемпературные клеи подразделяются на клеи на органической и неорганической основах. Среди клеев на органической основе предпочтение отдается композициям, которые в процессе термического воздействия разлагаются с образованием соединяющей твердой углеродной или керамической фазы.

При высокотемпературной эксплуатации соединений деталей из КМК с однотипными углеродсодержащими материалами применяются коксующиеся клеи на основе фенолоформальдегидных или фульфурольных органических смол с различного типа модифицирующими добавками. В работе [48] для соединения C_f/SiC -композитов, полученных методом LSI, применяли фенольную смолу без добавок. После отверждения предел прочности при сдвиге данного клеевого соединения составил 11,4 МПа.

Анализ литературных данных по склеиванию углеродсодержащих материалов показывает, что при применении полимерных карбонизирующихся клеев (на основе смол с высоким коксовым остатком и различного рода наполнителей) можно формировать клеевые композиции, по свойствам более близкие к соединяемым углеродсодержащим материалам, чем неорганические клеи. Кроме того, такие добавки способствуют повышению теплостойкости и прочности (особенно при высоких температурах), снижению пористости соединения, повышению технологичности их нанесения и др.

В патенте [49] для соединения C_f/SiC -композитов был предложен состав клея-компаунда на основе жидкого бакелита БЖ-3 и добавок в виде диспергированных УВ, порошков Si, аморфного углерода и SiC. Введение в состав клея диспергированных УВ обеспечивает армирование клеевой массы и тем самым повышает ее физико-механические характеристики и химическое сродство к углеродным материалам, а SiC — к углерод-карбидкремниевому материалу, в частности, это, в свою очередь, приводит к повышению адгезии клея к соединяемым деталям и увеличивает прочность клеевого соединения. Кроме того, использование в составе клея тугоплавкого компонента — SiC, помимо увеличе-

ния прочности клеевого соединения, обеспечивает повышенную термостойкость (температуру окислительной термодеструкции). Использование же в составе клея таких компонентов, как SiC и аморфный углерод (сажа, кокс), при высоких температурах эксплуатации приводит к увеличению содержания тугоплавкого компонента — вторичного SiC, что влечет за собой дополнительное увеличение прочности и термостойкости клеевого соединения. Предел прочности при равномерном отрыве такого соединения составил 3–4 МПа, а теплостойкость — до 2470 °C.

В других работах [50, 51] соединение C_f/SiC -композитов, полученных по комбинированной технологии LSI, склеивали боромодифицированной фенольной смолой с добавлением порошковых добавок B_4C размером 3–5 мкм и SiO_2 размером 10–30 нм, что способствовало уплотнению промежуточного слоя, сцеплению на границах раздела и термостойкости соединений. Клеевое соединение отверждали и далее карбонизировали в электровакуумной печи при 1200 °C в течение 30 мин. При этих температурах в клеевой интерфазе происходили химические изменения, и она в итоге представляла собой сложные соединения на основе B_4C , SiO_2 , стекловидного графита, аморфного B_2O_3 и боросиликатного стекла. При росте температуры карбонизации до 1400 °C в клеевой зоне протекают другие химические реакции с образованием фазы SiC, что способствует повышению термостойкости клеевого соединения, но при этом снижается (почти в 2 раза) его предел прочности при сдвиге.

Данная клеевая композиция была также успешно использована при соединении образцов из C_f/C и C_f/SiC [52]. Максимальная остаточная прочность соединений составила 91,9 % после термообработки при 1200 °C в течение 30 мин в вакууме, что свидетельствует о хорошей термостойкости соединений.

В работе [53] представлены высокотемпературные клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК на основе фенолоформальдегидной смолы с высоким выходом коксового остатка (~52 %), отвердителя с карбидообразующими наполнителями. Эти клеи могут применяться для соединения керамоматричных и углеродных материалов при высоких температурах (до 1200–1500 °C) в окислительной атмосфере. При этом предел прочности при сдвиге составляет 4,0–4,4 МПа. Однако следует отметить, что клеи ФТК-ВК-6, ФТК-СВК отверждаются при 110–120 °C, что ограничивает их применение в крупногабаритных конструкциях.

Поэтому для этих случаев применяют клеи холодного отверждения, которые отверждаются при комнатной температуре, но при этом обеспечивают высокотемпературное соединение для интервала температур 1000–1200 °C. В ра-

ботах [54] для склеивания керамоматричных и углеродных материалов предложены высокотемпературные клеи холодного отверждения ЖТК-14 и ЖТК-14-1, отверждаемые при 20 °С, с пределом прочности при сдвиге при комнатной температуре не менее 5,0 МПа, при 1200 °С — не менее 2,0 МПа.

В работе [55] предложена клеевая композиция холодного отверждения на основе фурфурольного раствора титанкремнийсодержащей фенолоформальдегидной смолы новолачного типа СФ-294. В качестве карбидообразующих наполнителей композиция содержит мелкодисперсные порошки аморфного бора и кристаллического кремния с размером частиц не более 63 мкм и отверждается без нагрева в присутствии кислотного катализатора. Соединения углеродсодержащих материалов, выполненные с использованием такого клея, способны эксплуатироваться при температурах до 1400 °С на воздухе и до 1800 °С в защитной среде.

Компанией НПК «СТЭП» разработан высокотемпературный трехкомпонентный клей СТЭП-ТК2 на основе эпоксидного связующего с модифицирующими теплостойкими порошковыми добавками, работающий при температуре до 1000 °С (окислительная среда) и до 2000 °С (инертная среда) и предназначенный в том числе и для соединения КМ с керамической матрицей [56]. При воздействии 400–600 °С в клее происходит необратимый структурный переход с образованием прочного углеродного остатка, при дальнейшем нагреве до 1000 °С происходит формирование керамической термостойкой фазы, выполняющей функцию клея. Клей СТЭП-ТК2 не хрупкий и обладает стойкостью к вибрационным нагрузкам и температурным перепадам, хорошо подходит для соединения разнородных материалов с различными значениями ТКЛР. Предел прочности при сдвиге составляет не менее 11 МПа при 20 °С.

Другим типом теплостойких органических клеев являются композиции на основе кремнийсодержащих полимеров, таких как поликарбосиланы, полисилазаны, полисилоксаны и др. Основное преимущество применения керамообразующих полимеров — возможность получения мелкодисперсного SiC при 850–1200 °С. Эта температура является относительно невысокой для карбидизации керамообразующих полимеров.

Исследование соединения C_f/SiC-композитов с SiC-покрытием и без него прекерамическим силиконовым полисилазаном (PSZ) с нанопорошками алюминия в качестве соединительных материалов проводили в работе [57]. При соединении C_f/SiC с SiC-покрытием после карбидизации при 1300 °С и двукратном цикле пропитка – отверждение – пиролиз максимальный предел прочности при сдвиге соединений составил

29,6 МПа. Соединительный материал в прослойке состоит в основном из аморфной керамики SiCN толщиной 2–3 мкм. При соединении C_f/SiC без покрытия после карбидизации при 1150 °С и аналогичной пропитке максимальный предел прочности соединений при сдвиге 22,5 МПа. Толщина соединяемой поверхности составляет около 30 мкм, включает кристаллиты SiC, Si₃N₄, AlN и Al₄C₃. При соединении C_f/SiC-композитов полисилазаном без добавок с трехкратным циклом пропитки в работе [58] был достигнут предел прочности при сдвиге 27,78 МПа при температуре карбидизации 1250 °С.

Многостадийная схема отверждения соединения C_f/SiC-композитов поликарбосиланом с добавкой наноразмерного порошка SiC (50 нм) приведена в работе [59]. Соединение получали по следующей технологии: получение суспензии (поликарбосилан/дивинилбензол)/порошок SiC (соотношение 3:1), нанесение на соединяемую поверхность, отверждение при 180 °С, пиролиз при 1200 °С, повторная пропитка поликарбосиланом, отверждение и пиролиз (всего проводилось 6 циклов инфильтрации и пиролиза). Предел прочности при изгибе соединяемых компонентов оставался стабильным до 1200 °С (50,8 МПа), но снижался до 30,5 МПа при 1500 °С, в то время как предел прочности при растяжении оставался довольно стабильным (20,5 МПа) до 1500 °С и снижался до 8,4 МПа при 1800 °С.

Клеевое соединение C_f/SiC-композитов на базе двух типов связующих было предложено в работе [60]. При этом отмечается, что чисто клеевое соединение обеспечивает только физическую связь, поэтому для упрочнения соединения и обеспечения дополнительно химической связи в клеевой слой вводили порошок Zr (1,25 мкм), который реагировал с УВ и коксом фенольной смолы с образованием ZrC. Кроме того, в работе рассмотрена возможность повышения сдвиговой прочности за счет комбинированного клеємеханического соединения. В ней проводили исследование влияния установки в отверстия стержневых элементов из углепластика, полученных по технологии PIP, перпендикулярно плоскости склеивания образцов из C_f/SiC, соединяемых двумя типами клеев — фенольной смолой с порошком Zr и поликарбосиланом. На соединяемые поверхности из уже окончательно полученных образцов из C_f/SiC по методу PIP наносили клеевую композицию из фенольной смолы с порошком Zr, образцы соединяли, в ранее подготовленные отверстия вводили штыри из углепластика, далее проводили отверждение и пиролиз соединения и в заключение несколько циклов инфильтрации и пиролиза зоны соединения поликарбосиланом. Предел прочности при сдвиге соединения C_f/SiC–C_f/SiC улучшен от 9,17 МПа без штифтов до 20,06 МПа с одним штифтом (диаметр штифта 2 мм).

Наиболее термостойкими из всех известных клеящих систем являются неорганические клеи; термостойкость некоторых из них достигает 3000 °С. К неорганическим высокотемпературным клеям относятся фосфатные, силикатные и керамические (клеи-фритты). Фосфатные клеи (цементы) получают на основе ортофосфорной кислоты или различных фосфатных связующих [61]. Наиболее подходящими цементами для склеивания углеродсодержащих керамических материалов являются некоторые алюмо-, силицидо- и цирконийфосфатные цементы, которые обладают достаточно высокой термостойкостью. Поскольку эти клеи являются хрупкими, то необходимо, чтобы ТКЛР склеиваемого КМК и клея были близки между собой. ТКЛР фосфатных клеев можно регулировать, используя в качестве наполнителей диоксид циркония в сочетании с металлическими порошками.

В работе [53] для склеивания углеродсодержащей керамики предложены высокотемпературные клеи КМ-41 и КМ-41М, разработанные в ОАО «Композит», работоспособные до 1200 °С на воздухе, в нейтральной среде и вакууме. Клеи КМ-41 и КМ-41М изготавливают на основе хромалюмофосфатного связующего путем введения в него мелкодисперсных наполнителей. При добавлении в такое связующее диоксида циркония достигается огнеупорность на уровне 1500–2000 °С, но такие клеи уже при 600 °С дают значительную усадку.

Несмотря на высокие температуры эксплуатации для неорганических клеев характерен ряд существенных недостатков [53]:

- прочность клеевых соединений на их основе, как правило, значительно ниже прочности других клеевых соединений;
- неорганические клеи хуже совместимы с углеродсодержащими материалами, чем клеи на основе полимерных органических карбонизирующихся и карбидизирующихся связующих;
- при высоких температурах они могут взаимодействовать с углеродными компонентами материалов с образованием более легко-

плавких продуктов, что приводит к снижению температуры работоспособности клеевых соединений.

Кроме того, склеивание материалов, имеющих существенную разницу в ТКЛР по отношению друг к другу или клеевому слою, является существенной проблемой, которая на текущий момент полностью не решена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ использования методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для получения высокотемпературных неразъемных соединений карбид-кремниевых КМК с углеродсодержащими материалами. Показано, что качество получаемых соединений требует учета большого количества факторов: физико-механических, теплофизических, химических свойств соединяемых материалов; типа припоя и клея; технологических режимов пайки и склеивания; характеристик поверхности перед соединением. Рассмотрены основные проблемы при соединении КМК с углеродсодержащими материалами, связанные с плохой смачиваемостью КМК расплавами металлов и клеевыми составами, существенным различием ТКЛР КМК, клеев и припоев, с образованием в соединяющем слое веществ с высокой твердостью и хрупкостью. Проведен анализ практического опыта применения методов пайки, реакционного и газофазного связывания и склеивания для соединения КМК типа C/SiC , полученных по технологиям CVI, PIP и LSI, с аналогичными или другими углеродсодержащими материалами. Показана перспективность нового газофазного метода получения соединений, альтернативного традиционным твердо- и жидкофазным методам. Рассмотрены наиболее типичные составы припоев и клеев, технологические режимы процессов пайки и склеивания. Показано, что эти технологии позволяют создавать надежные и прочные высокотемпературные соединения деталей из КМК и различных углеродсодержащих материалов.

Библиографический список

1. Handbook of ceramic composites ; ed. by P. Narottam. — Bansal : Boston, Dordrecht, London : Kluwer Academic Publishers, 2005. — 554 p.
2. **Garshin, A. P.** Analysis of the status and prospects for the commercial use of fiber-reinforced silicon-carbide ceramics / A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2012. — Vol. 53, № 1. — P. 62–70.
- Гаршин, А. П.** Анализ современного состояния и перспектив коммерческого применения волокнисто-армированной карбидкремниевой керамики / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // *Новые огнеупоры.* — 2012. — № 2. — С. 43–52.
3. **Mergia, K.** Joining of C/C and C/SiC composites to metals / K. Mergia // *Nanocomposites with unique*

properties and applications in medicine and industry ; ed. by Dr. John Cuppoletti. InTech, 2011. — P. 239–266.

4. **Zhang, K.** Joining of C/SiC ceramic matrix composites : a review / K. Zhang, L. Zhang, R. He // *Advances in Materials Science and Engineering.* — 2018. — Vol. 2018. — Article ID 6176054.

5. **Kulik, V. I.** Soldering methods for preparing permanent joints of ceramic composite materials with metals (Review article) / V. I. Kulik, A. S. Nilov, E. A. Bogachev, N. V. Larionov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2021. — Vol. 62, № 2. — P. 216–225.

Кулик, В. И. Методы пайки для получения неразъемных соединений керамических композиционных материалов с металлами (Обзорная статья) /

- В. И. Кулик, А.С. Нилов, Е. А. Богачев, Н. В. Ларионов // Новые огнеупоры. — 2021. — № 4. — С. 42–52.
6. **Garshin, A. P.** Contemporary technology for preparing fiber-reinforced composite materials with a ceramic refractory matrix (Review) / A. P. Garshin, V. I. Kulik, S. A. Matveev, A. S. Nilov // *Refract. Ind. Ceram.* — 2017. — Vol. 58, № 2. — P. 148–161.
- Гаршин, А. П.** Современные технологии получения волокнисто-армированных композиционных материалов с керамической огнеупорной матрицей (Обзор) / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, С. А. Матвеев, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 4. — С. 20–35.
7. **Morozumi, S.** Bonding mechanism between silicon carbide and thin foils of reactive metals / S. Morozumi, M. Endo, M. Kikuchi // *Journal of Materials Science.* — 1985. — Vol. 20, № 11. — P. 3976–3982.
8. **Fan, X. M.** Oxidation behavior of C/SiC–Ti₃SiC₂ at 800–1300 °C in air / X. M. Fan, X. W. Yin, Y. Z. Ma [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36. — P. 2427–2433.
9. **Dong, H. Y.** Joining of SiC ceramic-based materials with ternary carbide Ti₃SiC₂ / H. Y. Dong, S. J. Li, Y. Y. Teng, W. Ma // *Materials Science and Engineering: B.* — 2011. — Vol. 176, № 1. — P. 60–64.
10. **Fan, D.** Correlation between microstructure and mechanical properties of active brazed C_f/SiC composite joints using Ti–Zr–Be / D. Fan, J. Huang, X. Sun [et al.] // *Materials Science and Engineering: A.* — 2016. — Vol. 667. — P. 332–339.
11. **Wang, J.** Effects of bonding temperature on the microstructures and mechanical properties of the C/C–C_f/SiC composite joint prepared by in situ hot-press diffusion bonding using Ti–Si–C compound as interlayer / J. Wang, Y. Xiong, H. Li [et al.] // *Materials Research Express.* — 2019. — Vol. 6, № 11. — Article № 115620.
12. **Tokita, M.** Spark plasma sintering (SPS) method, systems, and applications / M. Tokita // *Handbook of Advanced Ceramics.* — 2013. — Ch. 11.2.3. — P. 1149–1177.
13. **Rizzo, S.** Joining of C/SiC composites by spark plasma sintering technique / S. Rizzo, S. Grasso, M. Salvo [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 4. — P. 903–913.
14. **Tatarko, P.** Flash joining of CVD-SiC coated C_f/SiC composites with a Ti interlayer / P. Tatarko, S. Grasso, T. G. Saunders [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 37. — P. 3841–3848.
15. **Zhao, X.** Improved shear strength of SiC-coated 3D C/SiC composite joints with a tailored Ti–Si–C interlayer / X. Zhao, L. Duan, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2018. — Vol. 39, № 4. — P. 788–797.
16. **Tatarko, P.** Joining of CVD-SiC coated and uncoated fibre reinforced ceramic matrix composites with pre-sintered Ti₃SiC₂ MAX phase using Spark Plasma Sintering / P. Tatarko, V. Casalegno, C. Hu [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2016. — Vol. 36. — P. 3957–3967.
17. **Zhao, X.** Fast-diffusion joining of SiC-coated three-dimensional C/SiC composites with a Mo–W–Mo interlayer by spark plasma sintering / X. Zhao, L. Duan, W. Liu, Y. Wang // *Ceram. Int.* — 2019. — Vol. 45, № 17. — Part B. — P. 23111–23118.
18. **Zhao, X.** Fast interdiffusion and Kirkendall effects of SiC-coated C/SiC composites joined by a Ti–Nb–Ti interlayer via spark plasma sintering / X. Zhao, L. Duan, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2019. — Vol. 39, № 5. — P. 1757–1765.
19. **Zhao, X.** Shear strength enhancement of SiC-coated 3D C/SiC composite joints with a Ni–Ti–Nb multi-interlayer by interfacial microstructure tailoring / X. Zhao, L. Duan, W. Liu, Y. Wang // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2019. — Vol. 39, № 16. — P. 5473–5478.
20. **Fernie, J. A.** Joining of engineering ceramics / J. A. Fernie, R. A. L. Drew, K. M. Knowles // *International Materials Reviews.* — 2009. — Vol. 54, № 5. — P. 283–331.
21. **Todt, A.** Joining of glassy carbon with a C/C–SiC composite by brazing for an Innovative high temperature sensor / A. Todt, K. Roder, D. Nestler, B. Wielage // *Ceramic Transactions.* — 2014. — Vol. 248. — P. 661–667.
22. **Chen, B.** Microstructure and strength of C_f/SiC joints with Ag–Cu–Ti brazing fillers / B. Chen, H. P. Cheng, W. Mao [et al.] // *Journal of Materials Engineering.* — 2010. — Vol. 329. — P. 27–31.
23. **Xiong, H. P.** Joining of C_f/SiC composite with Pd–Co–V brazing filler / H. P. Xiong, B. Chen, W. Mao, X.-H. Li // *Welding in the World.* — 2012. — Vol. 56, № 1/2. — P. 76–80.
24. **Xiong, H.-P.** Joining of C_f/SiC composite with a Cu–Au–Pd–V brazing filler and interfacial reactions / H.-P. Xiong, B. Chen, Y. Pan, H.-Sh. Zhao // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2014. — Vol. 34, № 6. — P. 1481–1486.
25. **Li, W.-W.** Reactive brazing C_f/SiC to itself and to Mo using the NiPdPtAu–Cr filler alloy / W.-W. Li, B. Chen, H.-P. Xiong, W.-J. Zou // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2017. — Vol. 37, № 13. — P. 3849–3859.
26. **Chen, J.** In situ-strengthened C/SiC joint brazed with Cu-based active filler and its performance / J. Chen, S. Dong, X. Zhang // *International Journal of Applied Ceramic Technology.* — 2015. — Vol. 12, № s3. — P. E197–E207.
27. **Chen, B.** Joining of C_f/SiC composite with AuNi(Cu)–Cr brazing fillers and interfacial reactions / B. Chen, H.-P. Xiong, X. Wu, Y.-Y. Cheng // *Welding in the World.* — 2016. — Vol. 60, № 4. — P. 813–819.
28. **Tong, Q.** Liquid infiltration joining of 2D C/SiC / Q. Tong, L. Cheng // *Composite Science and Engineering of Composite Materials.* — 2006. — Vol. 13. — P. 31–36.
29. **Patent WO 2011/113760 A1.** Method of joining parts made of SiC-based materials by non-reactive brazing with addition of a reinforcement, brazing compositions and joint and assembly that are obtained by such a method / V. Chaumat, J. Henne. Опыбл. 22.09.2011.
30. **Patent US 8678269-B2.** Method for assembling, joining parts made of SiC-based materials by non-reactive brazing, brazing compositions, and joint and assembly obtained by said method / V. Chaumat, J.-F. Henne, Miloud-Ali N. Опыбл. 25.03.2014.
31. **Patent US 7318547 B2.** Method for assembling parts made of materials based on SiC by non-reactive refractory brazing, brazing compositions, and joint and assembly obtained by said method / A. Gasse. Опыбл. 15.01.2008.
32. **Riccardi, B.** Joining of SiC based ceramics and composites with Si-16Ti and Si-18Cr eutectic alloys / B. Riccardi, C. A. Nannetti, J. Woltersdorf [et al.] // *International Journal of Materials and Product Technology.* — 2004. — Vol. 20. — P. 440–451.
33. **Patent US 2006/0006212.** Method of brazing composite materials parts sealed with a silicon-based composition / J. Thebault, C. Bouquet. Опыбл. 12.01.2006.

34. **Gianchandani, P. K.** Pressure-less joining of C/SiC and SiC/SiC by a MoSi₂/Si composite / P. K. Gianchandani, V. Casalegno, F. Smeacetto, M. Ferraris // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2017. — Vol. 14, № 3. — P. 305–312.
35. **Smeacetto, F.** Ytterbium disilicate-based glass-ceramic as joining material for ceramic matrix composites / F. Smeacetto, F. D'Isanto, V. Casalegno [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41. — P. 1099–1106.
36. **Bacos, M. P.** Carbon-carbon composites: oxidation behavior and coatings protection / M. P. Bacos // Journal de Physique IV. — 1993. — Vol. 3. — P. 1895–1903.
37. **Fu, Q.** A multi-interlayer LMAS joint of C/C–SiC composites and LAS glass ceramics / Q. Fu, F. Zhao, H. Li [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. — 2015. — Vol. 31. — P. 467–472.
38. **Ferraris, M.** Joining of machined SiC/SiC composites for thermonuclear fusion reactors / M. Ferraris, M. Salvo, V. Casalegno [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2008. — Vol. 375. — P. 410–415.
39. **Katoh, Y.** Microstructure and mechanical properties of low-activation glass-ceramic joining and coating for SiC/SiC composites / Y. Katoh, M. Kotani, A. Kohyama [et al.] // Journal of Nuclear Materials. — 2000. — Vol. 283. — P. 1262–1266.
40. **Salvo, M.** Advanced manufacturing routes for metal/composite components for aerospace / M. Salvo // ECCM16 – 16TH European conference on composite materials, Seville, Spain, 22–26 June 2014. — Conference Paper, 2014. — 6 p.
41. **Krenkel, W.** Carbon fiber reinforced CMC for high-performance structures / W. Krenkel // International Journal of Applied Ceramic Technology. — 2004. — Vol. 1, № 2. — P. 188–200.
42. **Wu, X.** Joining of the C_f/SiC composites by a one-step Si infiltration reaction bonding / X. Wu, B. Pei, Y. Zhu, Zh. Huang // Materials Characterization. — 2019. — Vol. 155. — Article ID 109799.
43. **Singh, M.** Affordable, robust ceramic joining technology (ARCJoinT) for high temperature applications. In Proceedings of Joining of Advanced and Specialty Materials / M. Singh // ASM International, Materials Park, OH, 1998. — P. 1–5.
44. **Пат. 2604530 Российская Федерация.** Композиция для соединения керамических композиционных материалов на основе карбида кремния / Каблов Е. Н., Гращенков Д. В., Солнцев С. С., Ваганнова М. Л., Сорокин О. Ю. — № 2015145235/03 ; заявл. 21.10.15 ; опубл. 10.12.16, Бюл. № 34.
45. **Пат. 2415822 Российская Федерация.** Способ неразъемного соединения деталей / Богачев Е. А., Лахин А. В., Тимофеев А. Н., Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю. — № 2008140680/03 ; заявл. 15.10.08 ; опубл. 10.04.2011, Бюл. № 10.
46. **Разина, А. С.** Выбор состава металлперехода для камеры сгорания жидкостного ракетного двигателя малой тяги / А. С. Разина, Н. П. Асташева // Информационно-технологический вестник. — 2018. — № 2 (16). — С. 149–155.
47. **Bogachev, E. A.** MMS Technology: first results and prospects / E. A. Bogachev, A. V. Lahin, A. N. Timofeev // Ceramic Transactions. — 2014. — Vol. 248. — P. 243–253.
48. **Srivastava, V. K.** Adhesive bonded single lap and over-lap joints of C/C, C/C–SiC composites and titanium alloy / V. K. Srivastava, S. Singh // Journal of Mechanical Engineering Research. — 2011. — Vol. 3, № 5. — P. 162–167.
49. **Пат. 2473582 Российская Федерация.** Клей-компануд / Сыздыков Е. К., Жаворонков А. В., Логинов А. И., Никитин В. В., Удинцев П. Г., Чунаев В. Ю., Воробьев А. С., Руденко Д. А. — № 2011145927/05 ; заявл. 11.11.11 ; опубл.: 27.01.2013, Бюл. № 3.
50. **Chen, X.** The effect of high-treatment on the strength of C/C–SiC joints / X. Chen, S. Li, Z. Chen, N. Wen // Journal of Material Science. — 2011. — Vol. 46. — P. 707–714.
51. **Chen, X.** Joining of C/C–SiC using boron-modified phenolic resin with SiO₂ and B₄C additives / X. Chen, S. Li, Zh. Chen // Materials at High Temperatures. — 2011. — Vol. 28, № 1. — P. 28–32.
52. **Li, S.** The effect of high temperature heat-treatment on the strength of C/C to C/C–SiC joints / S. Li, X. Chen, Zh. Chen // Carbon. — 2010. — Vol. 48, № 11. — P. 3042–3049.
53. **Гладких, С. Н.** Термо- и жаростойкие клеи для соединения углеродных и керамических материалов / С. Н. Гладких, М. Г. Мокрушин // Клеи. Герметики. Технологии. — 2010. — № 3. — С. 6–12.
54. **Гладких, С. Н.** Новые клеи разработки ОАО «КОМПОЗИТ» для изделий ракетно-космической техники / С. Н. Гладких, А. Э. Дворецкий, А. И. Вялов // Адгезионные материалы : труды научно-технической конференции. — Москва, ВИАМ, 27 апреля 2016 года, 2016. — 13 с.
55. **Сосунов, С. А.** Термостойкие соединения углеродных материалов фенолофурфуроформальдегидными клеями / С. А. Сосунов, Г. В. Комаров, С. В. Бухаров, Г. А. Кравецкий // Пластические массы. — 2003. — № 9. — С. 40, 41.
56. Клей СТЭП-ТК2 [Электронный ресурс] <https://npkstep.ru/wp-content/uploads/2016/07/STEP-TK2-NEW.pdf>. Дата обращения. 20.12.2020.
57. **Liu, H.-L.** Technique of joining of C_f/SiC composite via preceramic silicone polysilazane and joining properties / H.-L. Liu, C.-Y. Tian, M.-Z. Wu // Chinese Journal of Nonferrous Metals. — 2008. — Vol. 18, № 2. — P. 278–281.
58. **Liu, H.** Joining of C_f/SiC ceramic matrix composite using SiC–Si₃N₄ preceramic polymer / H. Liu, S. Li, Z. Chen // Materials Science Forum. — 2005. — Vol. 475. — P. 1267–1270.
59. **Lu, Y. W.** Online-joining of C/SiC–C/SiC via precursor infiltration and pyrolysis process / Y. W. Lu, Y. D. Zhang, H. F. Hu, Ch. R. Zhang // Key Engineering Materials. — 2008. — Vol. 368–372. — P. 1044–1046.
60. **Zhang, Y. D.** Online-joining of C/SiC–C/SiC via slurry reaction and precursor infiltration and pyrolysis process with C/SiC pins / Y. D. Zhang, H. F. Hu, Ch. R. Zhang, G. D. Li // Key Engineering Materials. — 2012. — Vol. 531/532. — P. 135–140.
61. **Петрова, А. П.** Термостойкие клеи / А. П. Петрова. — М. : Химия, 1977. — 152 с. ■

Получено 15.09.21
© [В. И. Кулик], А. С. Нилов,
Е. А. Богачев, 2022 г.

К. х. н. О. Ю. Курапова¹ (✉), А. А. Зарипов¹, В. В. Пажельцев¹,
А. Г. Глухарев¹, д. х. н. В. Г. Конаков²

¹ ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург, Россия

² ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого», Санкт-Петербург, Россия

УДК 546.865-31:544.6.018.462.42-16]:621.352.6

ТВЕРДОТЕЛЬНЫЕ ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУРЬМЯНОЙ КИСЛОТЫ

Методом холодного изостатического прессования с добавкой инертной полимерной связки получены твердотельные протонпроводящие мембраны на основе полисурьмяной кислоты (ПСК). Порошок-прекурсор ПСК получали методами твердофазного синтеза и постадийного водного гидролиза пентахлорида сурьмы. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показали, что при гидролизе образуется кристаллическая ПСК со структурой пирохлора, в то время как состав порошка, полученного твердофазным синтезом, отвечает антимоунату натрия со структурой ильменита. В интервале 293–453 К установлена линейная зависимость логарифма проводимости мембран на основе ПСК от обратной температуры на воздухе. На основе данных РФА и проводимости установлено, что полученные твердотельные мембраны на основе ПСК являются перспективными протонными проводниками с проводимостью порядка 10^{-4} См/м и энергией активации проводимости 0,395 эВ.

Ключевые слова: протонный проводник, твердотельные мембраны, топливный элемент (ТЭ), полисурьмяная кислота (ПСК), энергия активации, ионная проводимость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема новых экологически чистых энергоносителей становится все более актуальной. Среди них следует отдельно выделить топливные элементы (ТЭ) [1], а также когенеративные установки с твердыми протонпроводящими электролитами [2, 3], позволяющие проводить электрохимическое удаление водорода/протона из системы и сдвиг равновесия в сторону более высокого выхода особоочистого водорода [4–6]. Такие установки могут работать также в режиме ТЭ, когда происходят одновременно получение водорода из водных или газовых сред и реакция его окисления. Преимуществами этих установок являются экологическая безопасность, а также высокий коэффициент полезного действия. Центральной проблемой, связанной с устойчивым переходом к водородной энергетике и к внедрению ТЭ и когенеративных установок, является поиск новых твердых электролитов, обладающих как высокой проводимостью, так и фазовой и термической стабильностью для эффективной ра-

боты таких электрохимических устройств [7]. В связи с этим наиболее активные исследования, связанные с разработкой ТЭ, ведутся в области низких и умеренных температур.

При этом к ионным проводникам предъявляются следующие требования [7]: высокая ионная проводимость в выбранной области температур; минимальная электронная проводимость для устранения добавочных токов; высокая фазовая и химическая стойкость; малая коррозионная и химическая агрессивность к электродам и конструкционным материалам установки. Выбор того или иного материала определяется типом и температурой службы ТЭ. Несмотря на то, что условию высокой проводимости отвечает ряд кристаллических [8], полимерных и гибридных мембран [9], в промышленности в качестве материала мембраны для низкотемпературных ТЭ в основном используют полимерные мембраны семейства Нафийон (Nafion) фирмы Dupont [10], а также кристаллические мембраны типа NASICON [11–13], обладающие достаточной ионной проводимостью при низких температурах и высокой химической стойкостью. Очевидно, что в области температур стабильности твердополимерных мембран (373–473 К) будут наблюдаться повышенная поляризация и высокие омические потери. Среди имеющихся в литературе перспективных протонных электролитов можно отметить моно- и дигидрофосфаты разных ме-



О. Ю. Курапова
E-mail: o.y.kurapova@spbu.ru

таллов [14, 15], а также композиты на их основе [16], замещенные цераты [17] и титанаты [18], протонная проводимость которых составляет 10^{-2} – 10^{-1} См/м. Однако они далеки от практического применения в ТЭ из-за ряда нерешенных проблем, в том числе обеспечения фазовой и термической стабильности, примесной проводимости, а также ограниченной доступности редкоземельных оксидов-допантов. Еще одним довольно изученным проводником является натриевый β -глинозем ($\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, где $x = 5,5 \div 6,5$) [19]. Однако он нестабилен в присутствии водяных паров и CO_2 .

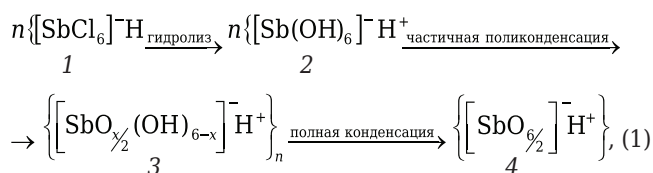
Следует особо отметить неорганические иониты, и в частности, полисурьмяную кислоту (ПСК), которая представляет наибольший интерес для создания новых протонпроводящих электролитов [6, 20–22]. Это обусловлено в первую очередь ее высокой термостабильностью до 673 К. Структура ПСК относится к типу пирохлора и имеет состав $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $2 \leq n < 6$ [23]. Анионный каркас ПСК формируется из отрицательно заряженных октаэдров $[\text{SbO}_3]^-$. Для устойчивости структуры необходимо присутствие ионов-стабилизаторов, в качестве которых могут выступать H^+ и H_3O^+ . Кроме того, возможно замещение протона на катионы некоторых металлов (например, Na^+ , Ag^+ , Sr^{2+} и др.) [24]. Проводимость $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ меняется в пределах 10^{-4} – 10^{-3} См/м в зависимости от количества воды в структуре этой поликислоты. Авторами последних публикаций [21, 24, 25] методом импедансной спектроскопии были изучены протонная проводимость и диэлектрические потери в мембранах на основе ПСК и некоторых других гидратированных оксидов. Отмечено, что значения проводимости ПСК являются наиболее высокими. Изучена зависимость проводимости от температуры.

С другой стороны, показано [24, 25], что образец ПСК обладает высоким сопротивлением и является, по сути, диэлектриком. Авторы статьи [25] исследовали также тонкие мембраны из ПСК, в которых в качестве связующего был использован поливиниловый спирт. Однако его набухание при воздействии влаги вносит вклад связующего в проводимость. Аналогичные результаты были получены для мембран на основе аморфной ПСК, но, несмотря на простоту изготовления, они оказались неустойчивыми к воздействию температур выше комнатной. Таким образом, данные о проводимости мембран на основе ПСК требуют дополнительных исследований. В этой связи цель настоящей работы — исследование влияния методики синтеза на фазовый состав и дисперсность ПСК и антимоната сурьмы, а также изготовление объемных твердых электролитов на их основе и исследование температурной зависимости проводимости в области 293–453 К.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез прекурсора

При проведении постадийного водного гидролиза в дистиллированную воду (10 л) при комнатной температуре (293 К) и интенсивном перемешивании по каплям добавляли безводный пентахлорид сурьмы (99 %, Acros Organics, CAS 7647-18-9, Бельгия) [23]. Осажденные продукты гидролиза выдерживали в контакте с маточным раствором не менее 7 сут для завершения основного этапа процессов старения и кристаллизации осадка. Затем осадок переносили на фильтр, многократно промывали дистиллированной водой от маточного раствора и высушивали при 333–353 К не менее 1 сут. Высушенные продукты гидролиза обрабатывали 1-н. раствором соляной кислоты (квалификация х. ч., ГОСТ 3118–77, Ленреактив, Россия), вновь отмывали водой до отрицательной реакции на ионы хлора с раствором азотнокислого серебра и высушивали при температуре 373 К примерно 24 ч до воздушно-сухого состояния. Образование ПСК проходило по схеме



где 1 — гексахлорсурьмяная кислота; 2 — гексагидрососурьмяная кислота; 3 — осажденная аморфная сурьмяная кислота; 4 — кристаллическая сурьмяная кислота.

Кроме того, твердофазным синтезом был получен антимонат натрия в соответствии с реакцией



Для этого $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (квалификация ч. д. а., ГОСТ 83–79, Россия) и $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (квалификация х. ч., ТУ 6-09-2273–77, Россия) растирали в агатовой ступке до гомогенного состояния. Прокаливание реакционной смеси проводили в муфельной печи при 973 К в течение 5 ч.

Изготовление мембран

Для изготовления протонпроводящих мембран использовали композиции разного состава из кристаллической ПСК и раствора фторопласта марки СФ-23 в этилацетате (ЭА, квалификация х. ч., ТУ 2634-037-44493179–99, Россия). Для этого кристаллическую ПСК и фторопласт растирали в ступке до гомогенного состояния с добавкой ЭА в соотношении 87 мас. % ПСК : 6 мас. % СФ-28 : 7 мас. % ЭА. Навеску полученного порошка помещали в цилиндрическую пресс-форму с поперечным сечением 10 мм² и прессовали (compacted) методом одноосного холодного сжатия с усилием 10 т в течение 10 мин. В ре-



Рис. 1. Мембрана на основе ПСК, полученная прессованием порошка ПСК с инертной связкой

зультате были получены мембраны в виде таблеток диаметром 25 и толщиной 3 мм (рис. 1).

Методы анализа

Фазовый состав образцов после синтеза и прокаливания при 523 К определяли с применением рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре XRD-600 (Shimadzu) при $\text{Cu } K_\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) при комнатной температуре в интервале $2\theta = 5\div 80$ град. Для идентификации веществ и сингоний использовали картотеку порошковых PDF-2 (release 2021). Распределение агломератов по размеру в прекурсорах оценивали методом лазерной седиментографии с помощью анализатора размеров частиц LA-950 (Horiba Partica). Плотность спрессованных твердотельных мембран измеряли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах

220 (Radwag) с приставкой для измерения плотности твердых тел и жидкостей. Для определения плотности порошка фторопласта использовали метод жидкостной пикнометрии, представляющий собой метод определения истинной плотности, основанный на вычислении разности масс порошка на воздухе и в некоторой жидкости, смачивающей порошок, при условии постоянства температуры. В данной работе был использован гексан. Проводимость измеряли с помощью моста переменного тока и электронного осциллографа (LeCroy) при частотах от 10 до 10000 Гц. На отшлифованные и тщательно очищенные образцы с обеих сторон наносили графитовые электроды, далее образцы закрепляли в измерительной ячейке и помещали в печь. Контроль температуры внутри печи осуществляли с точностью $\pm 0,1 \text{ K}$ при помощи хромель-алюмелевой термопары. Исследование проводили в интервале 293–453 К. Зависимость сопротивления от абсолютной температуры подчиняется уравнению Аррениуса

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp(E_{\text{акт}}/kT), \quad (3)$$

где ρ_0 — предэкспоненциальный множитель, который может быть определен как сопротивление твердого электролита при «бесконечно» высокой температуре; $E_{\text{акт}}$ — энергия активации проводимости; k — постоянная Больцмана; T — температура, К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Порошки-прекурсоры, полученные твердофазным синтезом и гидролизом, были исследованы методами РФА и лазерной седиментографии. Распределения частиц по числу и объему показаны на рис. 2. Как видно, распределения частиц

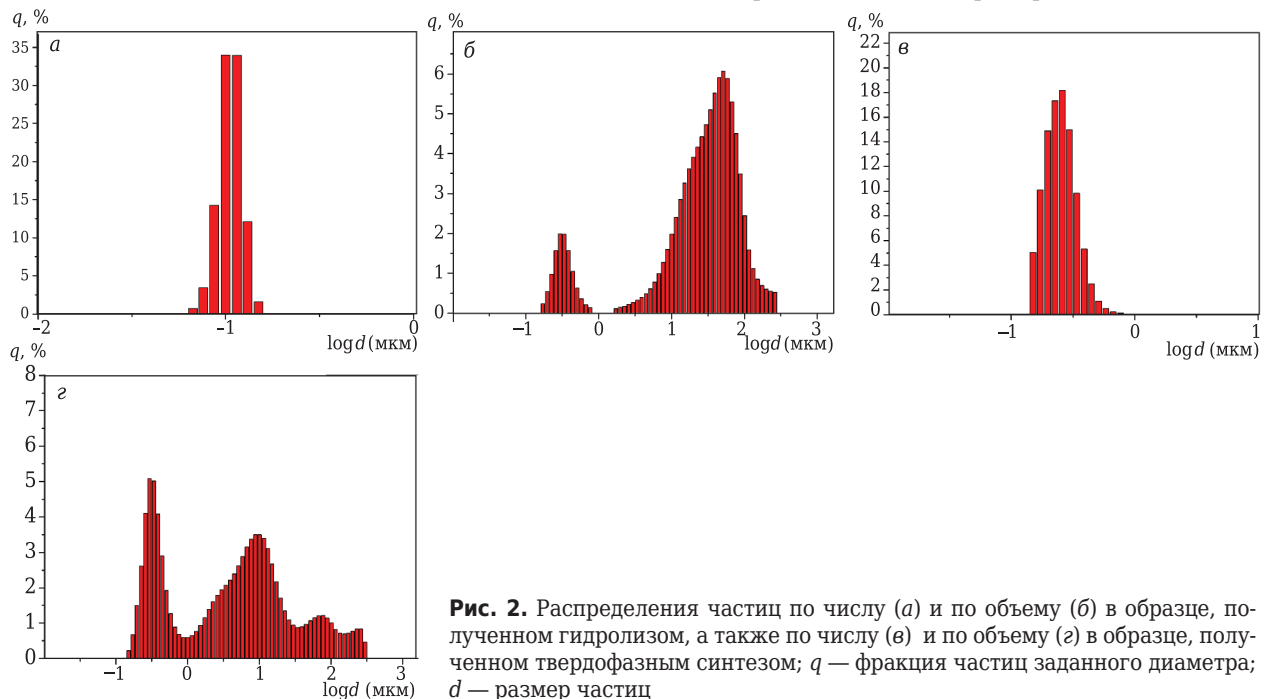


Рис. 2. Распределения частиц по числу (а) и по объему (б) в образце, полученном гидролизом, а также по числу (в) и по объему (г) в образце, полученном твердофазным синтезом; q — фракция частиц заданного диаметра; d — размер частиц

по числу в образцах, полученных гидролизом и твердофазным синтезом, примерно одинаковы. В порошке, полученном гидролизом пентахлорида сурьмы, распределение частиц является более узким с наибольшим вкладом фракций 0,11 и 0,15 мкм. Из рис. 2, б, г видно, что в образце, полученном постадийным гидролизом, наблюдается бимодальное распределение частиц по объему; максимумы фракций соответствуют диаметру частиц 0,32 и 70 мкм. Распределение частиц по объему в образце после твердофазного синтеза является более сложным и характеризуется присутствием нескольких фракций частиц разного диаметра, в том числе крупных агломератов диаметром порядка 100–500 мкм. Таким образом, независимо от выбранной методики синтеза порошки являются агломерированными, однако образец после твердофазного синтеза состоит из более крупных агломератов

Фазовый состав образцов, полученных методами ступенчатого гидролиза и твердофазного синтеза, показан на рис. 3. Видно, что эти образцы являются кристаллическими со степенью кристалличности 73 и 58 % соответственно. Прекурсор, полученный методом постадийного гидролиза, отвечает полисурьмяной кислоте со

структурой пирохлора (пространственная группа $Fd3m$), в то время как порошок, полученный твердофазным синтезом, — антимоунату натрия со структурой ильменита (пространственная группа $R3$). В обоих полученных структурах атомы сурьмы находятся внутри кислородных октаэдров, отличающихся друг от друга способом упаковки. Упаковка атомов кислорода в ильмените плотная гексагональная, не предусматривающая возможности миграции катионов по пустотам анионного каркаса. Согласно [23] в ПСК со структурой пирохлора движение протона осуществляется от одной молекулы воды (иона оксония) к другой в определенных кристаллографических позициях — окнах $16(d)$ и полостях $8(b)$ по системе водородных связей.

Для установления фазовой стабильности ПСК образец порошка прокаляли при 523 К в течение 2 ч (рис. 4). Видно, что прокаливание порошка ПСК при 523 К не изменяет фазовый состав образца. Повышение температуры приводит к сдвигу рефлексов на дифрактограммах в область больших углов. Сдвиг является незначительным для рефлексов при 2θ , равных 15, 27 и 29 град. В области дальних углов ($2\theta = 50 \div 80$ град) это изменение наиболее замет-

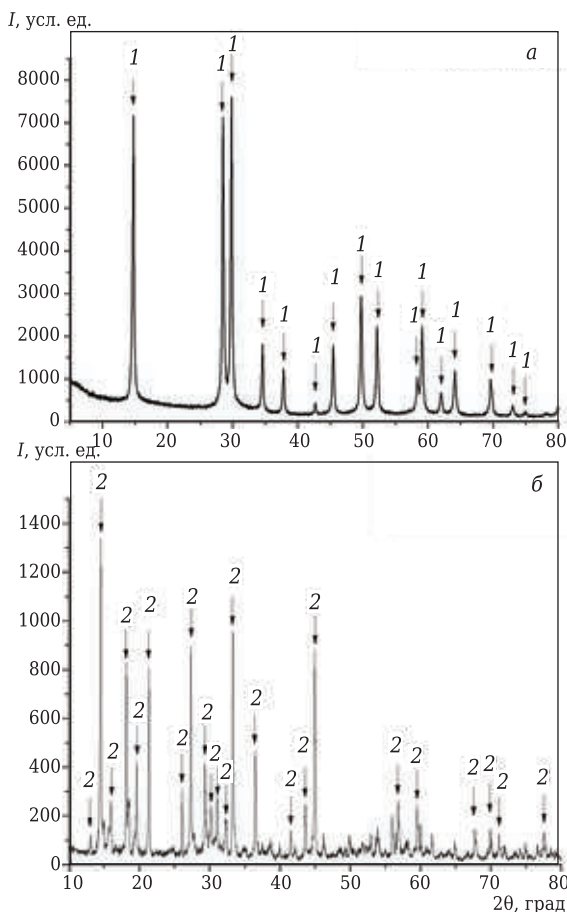


Рис. 3. Фазовый состав образцов, полученных методом ступенчатого гидролиза (а) и твердофазным синтезом (б): 1 — пирохлор; 2 — ильменит

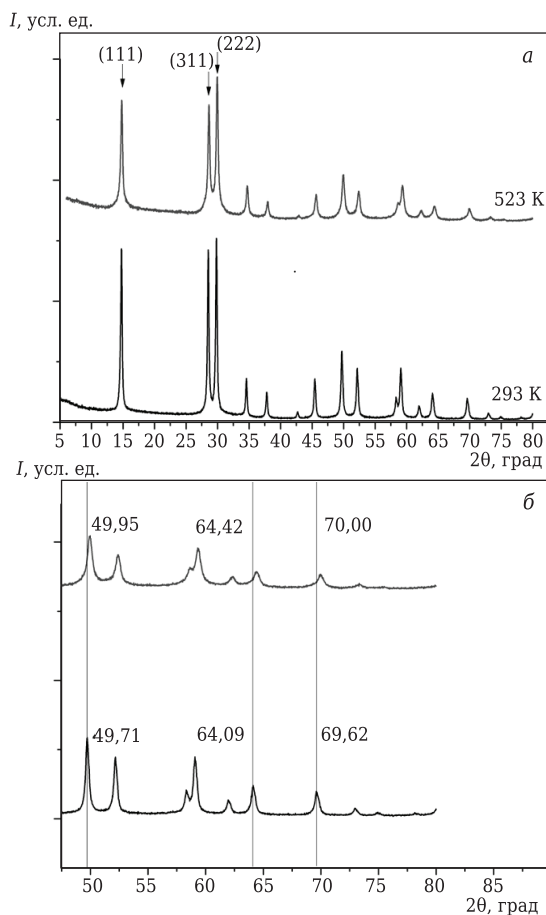


Рис. 4. Сравнительные данные РФА ПСК после синтеза и прокаливания при 523 К (а) и увеличенные участки дифрактограмм в области $2\theta = 50 \div 80$ град (б)

но (см. рис. 4, б). При этом интенсивность рефлексов снижается, что указывает на небольшое уменьшение параметра ячейки. Кристалличность снижается от 90 до 73 %, что, по всей видимости, связано с потерей образцом структурной воды.

Таким образом, на основании данных РФА и распределения частиц по размерам для дальнейшего получения твердых электролитов и исследования температурной зависимости проводимости был использован прекурсор ПСК, полученный гидролизом пентахлорида сурьмы. Ниже приведены усредненные данные плотности твердого электролита, полученные гидро-статическим взвешиванием, по сравнению с теоретической плотностью, а также его относительная плотность:

Плотность:	
средняя, г/см ³	4,3334±0,0195
теоретическая, г/см ³	4,1566
относительная, %	104,3

Как видно, среднее значение плотности характеризуется небольшим разбросом, что позволяет судить о равномерном прессовании образцов и об отсутствии макроскопических дефектов в их структуре. По данным кристаллографической плотности ПСК ($\rho = 4,434$ г/см³, файл PDF 01-084-0303), а также по экспериментальным данным о плотности полимерной связи, полученным методом пикнометрии ($\rho_{\text{фторопласт}} = (1,66 \pm 0,03)$ г/см³) по правилу смешения, была рассчитана теоретическая плотность мембраны, которая составила 4,1566 г/см³. При этом полученное значение теоретической плотности составило 104,3 %. Такой результат связан, по всей видимости, с усадкой фторопласта и увеличением его плотности в процессе прессования. Из полученных данных можно сделать вывод, что электролит является вакуум-плотным. Ниже приведены удельное электросопротивление ρ и удельная проводимость S образцов твердых электролитов на основе ПСК, а также температура T измерений:

T, K	453	433	413	393	373	333
$1/T, 10^{-3} K^{-1}$	2,21	2,31	2,42	2,54	2,68	3,0
$\rho, 10^3 \text{ Ом}\cdot\text{м}$	2,09	3,80	4,66	5,89	9,32	15,49
$S, \text{ См/м}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$	$2,18 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$6,45 \cdot 10^{-5}$
$\lg S (\text{См/м})$	-3,32	-3,58	-3,66	-3,77	-3,97	-4,19

Как видно, ρ твердого электролита снижается с ростом температуры, а обратный ему показатель (удельная проводимость S) — возрастает. Действительно, повышение температуры способствует росту подвижности носителей заряда в структуре ПСК и, таким образом, более высокой проводимости.

На рис. 5 показана зависимость удельной проводимости твердого электролита на основе ПСК от обратной температуры. Видно, что во всей исследованной области температур в пределах погрешности измерений наблюдается

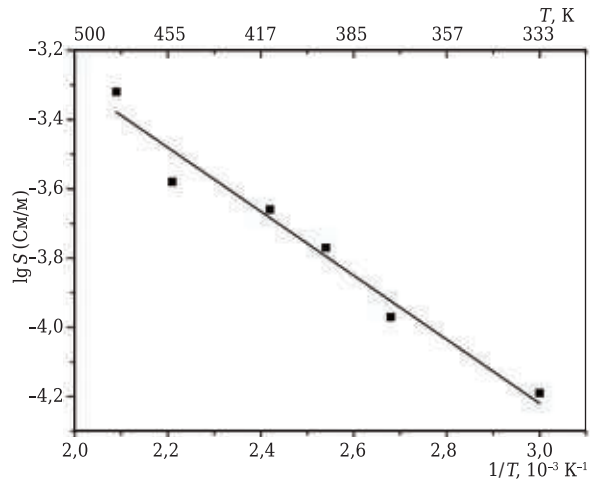


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости S твердого электролита на основе ПСК от обратной температуры

выполнимость уравнения Аррениуса — линейность зависимости $\lg S = f(1/T)$ (проводимость при 373 К (средней температуре работы низкотемпературных ТЭ) составляет $1,07 \cdot 10^{-4}$ См/м ($\lg S_{373} = -3,97$)). Повышение температуры до 453 К способствует росту проводимости примерно на полпорядка и составляет $4,79 \cdot 10^{-4}$ См/м. Таким образом, полученный твердый электролит удовлетворяет требованию, предъявляемому к проводимости материалов в области 333–453 К для применения в качестве мембран в низкотемпературных ТЭ.

По наклону графика (см. рис. 5) была рассчитана также энергия активации проводимости, которая составила 0,395 эВ. Рассчитанное значение сопоставимо с указанным в публикации [25] значением проводимости ПСК состава $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (43 кДж/моль, или 0,435 эВ). Однако при 373 К рассчитанные значения проводимости твердых электролитов на основе ПСК с разным содержанием воды ($2 < n < 4$) и с разными связующими выше, чем указанные в литературе. Очевидно, неодинаковые значения проводимости обусловлены разной средой, в которой проводились эксперименты: инертный газ [21, 25] или воздух (влажностью 29 %). Поскольку в структуре ПСК носителями заряда являются молекулы воды (ионы оксония), более высокие значения проводимости в присутствии водяных паров, полученные в настоящей работе, связаны с увеличением концентрации носителей заряда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при гидролизе пентахлорида сурьмы образуется кристаллическая ПСК $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($2 \leq n \leq 4$) со степенью кристалличности 73 %, а при твердофазном синтезе — антимонат сурьмы со структурой ильменита и кристалличностью 58 %.

Показано, что использование фторопласта Ф-23 в качестве инертного связующего позволяет получить объемные вакуум-плотные твердые электролиты на основе ПСК.

Установлена линейная зависимость логарифма удельной проводимости от обратной температуры с энергией активации проводимости

0,395 эВ. Проводимость твердых электролитов при 453 К составляет $4,79 \cdot 10^{-4}$ См/м.

* * *

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук № 075-15-2021-370.

Библиографический список

1. **Carrette, L.** Fuel cells: principles, types, fuels, and applications / L. Carrette, K. A. Friedrich, U. Stimming // ChemPhysChem. — 2000. — Vol. 1, № 4. — P. 162–193.
2. **Vourros, A.** Chemical reactors with high temperature proton conductors as a main component: progress in the past decade / A. Vourros, V. Kyriako, I. Garagounis [et al.] // Solid State Ionics. — 2017. — Vol. 306. — P. 76–81.
3. **Nomnqa, M.** Performance evaluation of a HT-PEM fuel cell micro-cogeneration system for domestic application / M. Nomnqa, D. Ikhu-Omoregbe, A. Rabiou [et al.] // Energy Syst. — 2019. — Vol. 10, № 1. — P. 185–210.
4. **Peighambardoust, S. J.** Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications / S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, M. Amjadi // Int. J. Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, № 17. — P. 9349–9384.
5. **Lysova, A. A.** New proton-conducting membranes based on phosphorylated polybenzimidazole and silica / A. A. Lysova, A. B. Yaroslavl'tsev // Inorg. Mater. — 2019. — Vol. 55, № 5. — P. 470–476.
6. **Colomban, P.** Proton conductors and their applications: a tentative historical overview of the early researches / P. Colomban // Solid State Ionics. — 2019. — Vol. 334. — P. 125–144.
7. **Mahato, N.** Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta [et al.] // Prog. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 72. — P. 141–337.
8. **Yaroslavl'tsev, A. B.** Nanostructured materials for low-temperature fuel cells / A. B. Yaroslavl'tsev, Yu. A. Dobrovolsky, N. S. Shaglaeva [et al.] // Russ. Chem. Rev. — 2012. — Vol. 81, № 3. — P. 191–220.
9. **Yu, J.** Nafion/silicon oxide composite membrane for high temperature proton exchange membrane fuel cell / J. Yu, M. Pan, R. Yuan // J. Wuhan Univ. Technol. Sci. — 2007. — Vol. 22, № 3. — P. 478–481.
10. **Critchley, J. P.** Fluorine-containing polymers / J. P. Critchley // Heat-resistant polymers. — Boston, MA : Springer US, 1983. — P. 87–123.
11. **Anantharamulu, N.** A wide-ranging review on Nasicon type materials / N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu [et al.] // J. Mater. Sci. — 2011. — Vol. 46, № 9. — P. 2821–2837.
12. **Voropaeva, D. Y.** Phase transitions and proton conductivity in hafnium hydrogen phosphate with the NASICON structure/ D. Y. Voropaeva, M. A. Moshareva, A. B. Il'inb [et al.] // Mendelev Commun. — 2016. — Vol. 26, № 2. — P. 152,153.
13. **Adjemian, K. T.** Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80–140 °C/ K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan [et al.] // J. Electrochem. Soc. — 2002. — Vol. 149, № 3. — P. A256.

14. **Gaydamaka, A. A.** Phase composition, thermal and transport properties of the system based on the mono- and dihydrogen phosphates of rubidium / A. A. Gaydamaka, V. G., Ponomareva, I. N. Bagryantseva // Solid State Ionics. — 2019. — Vol. 329. — P. 124–130.
15. **Ponomareva, V. G.** Effect of the excess protons on the electrotansport, structural and thermodynamic properties of CsH_2PO_4 / V. G. Ponomareva, G. V. Lavrova // Solid State Ionics. — 2017. — Vol. 304. — P. 90–95.
16. **Mathur, L.** Structural and electrical properties of novel phosphate based composite electrolyte for low-temperature fuel cells / L. Mathur, I.-H. Kim, A. Bhardwaj // Compos. Part B Eng. — 2020. — Vol. 202. — P. 108405.
17. **Rashid, N. L. R. M.** Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell / N. L. R. M. Rashid, A. A. Samat, A. A. Jais [et al.] // Ceram. Int. — 2019. — Vol. 45, № 6. — P. 6605–6615.
18. **Dixit, A.** Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films / A. Dixit, S. B. Majumder, P. S. Dobala [et al.] // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 447/448. — P. 284–288.
19. **Will, F. G.** Primary sodium batteries with beta-alumina solid electrolyte / F. G. Will, S. P. Mitoff // J. Electrochem. Soc. — 1975. — Vol. 122, № 4. — P. 457–461.
20. **Yaroshenko, F. A.** Dielectric relaxation and protonic conductivity of polyantimonic crystalline acid at low temperatures / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Russ. J. Electrochem. — 2015. — Vol. 51, № 5. — P. 391–396.
21. **Yaroshenko, F. A.** Proton conductivity of polyantimonic acid studied by impedance spectroscopy in the temperature range 370–480 K / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Inorg. Mater. — 2015. — Vol. 51, № 8. — P. 783–787.
22. **Leysen, R.** Synthesis and characterization of polyantimonic acid membranes / R. Leysen, H. Vandenborre // Mater. Res. Bull. — 1980. — Vol. 15, № 4. — P. 437–450.
23. **Belinskaya, F. A.** Inorganic ion-exchange materials based on insoluble antimony (V) compounds / F. A. Belinskaya, E. A. Militina // Russ. Chem. Rev. — 1980. — Vol. 49, № 10. — P. 933–952.
24. **Kovalenko, L. Y.** Ion exchange of H^+/Na^+ in polyantimonic acid, doped with vanadium ions / L. Y. Kovalenko, V. A. Burmistrov, Y. A. Lupitskaya // Pure Appl. Chem. — 2020, № 3. — P. 505–514.
25. **Yaroshenko, F. A.** Dielectric losses and proton conductivity of polyantimonic acid membranes / F. A. Yaroshenko, V. A. Burmistrov // Russ. J. Electrochem. — 2016. — Vol. 52, № 7. — P. 690–693. ■

Получено 11.11.21

© О. Ю. Курапова, А. А. Зарипов, В. В. Пажельцев, А. Г. Глухарев, В. Г. Конаков, 2022 г.

Д. А. Метленкин¹, Н. В. Киселев^{1,2}, к. т. н. Б. Б. Хайдаров² (✉),
Т. Б. Хайдаров^{1,2}, д. т. н. И. Н. Бурмистров^{1,2}, д. т. н. Ю. Т. Платов¹

¹ ФГБОУ ВО «Российский экономический университет
имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

УДК 669.162.275.2

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СОСТАВА ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Проанализированы перспективы использования методов ИК-Фурье спектроскопии и многомерного анализа для идентификации и градации по составу доменных гранулированных шлаков основных российских производителей. Выявлены характеристические полосы поглощения, соответствующие содержанию в составе образцов кальцитов, силикатов, алюмосиликатов. Методом главных компонент выявлены характеристические полосы поглощения спектров шлака, вносящие наибольший вклад в градацию образцов в зависимости от их химического состава. Сформулированы обобщенные рекомендации по выбору сферы применения доменных гранулированных шлаков. Приведена обобщенная методика использования оптической спектроскопии и многомерного анализа для идентификации и классификации минерального сырья на примере доменного металлургического шлака.

Ключевые слова: металлургический шлак, оптическая спектроскопия, методы многомерного анализа, метод главных компонент.

ВВЕДЕНИЕ

Доменные шлаки являются одним из основных крупнотоннажных отходов металлургических производств, обладающих широким спектром потенциальных областей применения. Эффективность использования шлака для производства различных вторичных продуктов связана с необходимостью определения его характеристик, для чего может быть использован широкий спектр современных аналитических методов.

Металлургический шлак является неотделимым побочным продуктом при производстве черных и цветных металлов. Образование шлака происходит, когда флюсовый материал вступает в реакцию с минералами или с продуктами окисления растворенных элементов при добыче, плавке или очистке металлов [1]. При этом расплав сложных оксидов с низкой температурой плавления — шлак — не смешивается с металлической фазой и отделяется в виде побочного продукта, который может быть размещен на полигонах или использован для вторичной переработки.

Металлургический шлак является перспективным сырьем для производства широкого спектра строительных материалов, при этом его использование для производства товарной продукции не только обеспечивает улучшение экологического состояния доменного производства, но и создает благоприятный экономический эффект. Одним из наиболее важных экологических эффектов от применения металлургических шлаков в качестве строительного сырья является возможность снизить суммарные выбросы углекислого газа за счет использования шлака в последующих производственных циклах, что особенно актуально в связи с развитием трендов декарбонизации.

Технологические и эксплуатационные характеристики инженерных материалов, в частности металлургических шлаков, определяются в первую очередь их химическим составом, структурой и режимом переработки в изделия. В зависимости от состава металлургического шлака варьируются оптимальные сферы его потенциального применения: шлак с высоким содержанием кальция используется в производстве вяжущих для различных видов цемента, с низким — в производстве гравия, шлаковой ваты [2, 3]. Металлургический шлак также используют при производстве кислотоустойчивого бетона, шлакостеклокерамики, термостойкого бетона [3].

Исследование состава и структуры металлургических шлаков осуществляется с приме-



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekozod1991@mail.ru

нением разных методов [4–13]. В большинстве исследовательских работ для характеристики металлургических шлаков применяется метод рентгеноструктурного анализа [1, 5, 10, 12], что связано с высокой неоднородностью химического состава в объеме шлака и присутствием кристаллических фаз разного состава. Данный метод позволяет выявить кристаллические фазы и оценить соотношение аморфной и кристаллических фаз в составе шлаков.

Спектральные методы позволяют быстро и точно определять состав не только органических, но и минеральных продуктов с минимальной пробоподготовкой и на месте (*in situ*). В ряде работ [7–11] показана возможность характеристики состава шлаков с помощью ИК-спектроскопии, включая процедуру деконволюции широких полос поглощения ИК-спектра для поиска дополнительных групп компонентов состава шлаков [7]. Классификация шлаков в зависимости от природы происхождения возможна методами многомерного анализа спектральных данных [4].

Цель настоящей работы — идентификация и градация по составу серии образцов гранулированных доменных шлаков основных российских производителей по ИК-спектрам методом многомерного анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования отобраны образцы гранулированного доменного шлака, различающиеся по месторождениям железной руды, на основе которой был произведен доменный шлак. Образцы имели следующие обозначения: С — Костомукшское месторождение, Россия (ПАО «Северсталь»), Н — Стойленское месторождение, Россия (ПАО НЛМК), М — Магнитогорское месторождение, Россия (ПАО «Ме-

чел»), К — Лисаковское месторождение, Казахстан (АО «АрселорМиттал Темиртау»).

ИК-Фурье-спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker ALPNA с модулем ATR (нарушенного полного внутреннего отражения) в диапазоне 4000–400 см^{-1} (шаг сканирования 2 см^{-1}). Образцы шлака измельчали в агатовой ступке до получения порошка однородной дисперсности для увеличения точности регистрируемого сигнала и уменьшения влияния фоновых шумов при измерении ИК-спектров. В результате получены 25 спектров образцов, различающихся по производителям, которые преобразованы в матрицу данных X размерностью 25×1748 (25 — количество измерений спектров образцов, 1748 — коэффициенты интенсивности на волновых числах спектра). При интерпретации ИК-спектров шлака проводили процедуру усреднения спектров образцов каждого производителя в программном комплексе MS Excel (Microsoft corp.). Результаты получены на оборудовании Центра коллективного пользования ТГУ имени Г. Р. Державина.

Для идентификации и градации по составу образцов гранулированного доменного шлака использовали метод главных компонент (МГК): алгоритм — NIPALS, метод проверки — полная перекрестная валидация с использованием пакета программ STATISTICA 13 (StatSoft).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерпретация ИК-спектров. Перед применением многомерного метода осуществлен сравнительный анализ усредненных ИК-спектров каждой серии образцов гранулированных доменных шлаков (рис. 1). Назначение полос спектра по компонентам состава доменных шлаков проводили в соответствии с ранее опубликованными данными [5–13].

Сравнивая данные о положении максимумов и интенсивности полос поглощения ИК-спектров

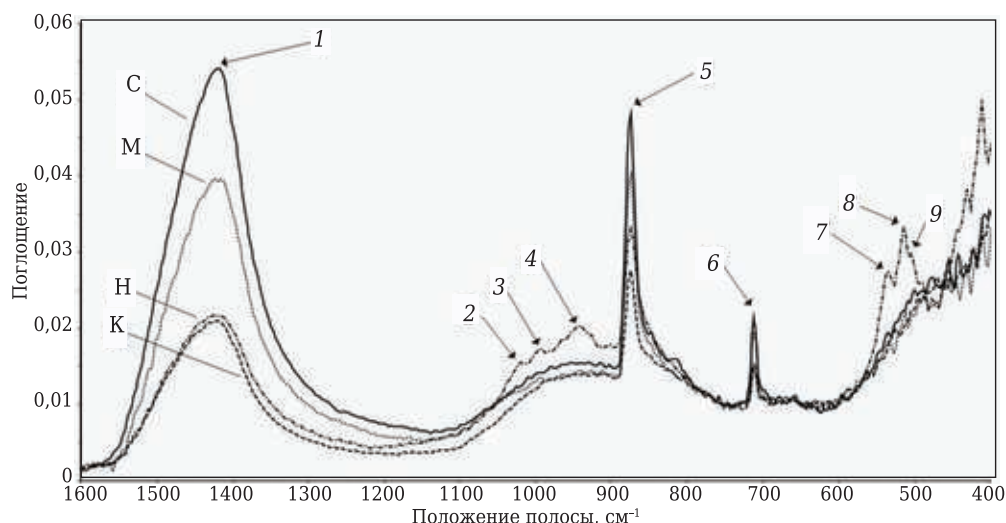


Рис. 1. Профиль ИК-спектров образцов гранулированного доменного шлака в диапазоне 1600–1200 см^{-1} : 1 — 1420 см^{-1} ; 2 — 1021 см^{-1} ; 3 — 992 см^{-1} ; 4 — 945 см^{-1} ; 5 — 875 см^{-1} ; 6 — 712 см^{-1} ; 7 — 535 см^{-1} ; 8 — 514 см^{-1} ; 9 — 504 см^{-1}

четырёх образцов, выявили расхождение между ними, что связано с различием составов гранулированных доменных шлаков (см. таблицу). В ИК-спектрах всех образцов, регистрируемых в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, отмечено основное различие интенсивности трех полос поглощения с максимумами при 1420 , 875 и 712 см^{-1} , которые приписывают колебаниям ионов, составляющих карбонат кальция с решеткой кальцита [13]. Выявлен ряд полос поглощения в областях $1100\text{--}900$ и $600\text{--}400\text{ см}^{-1}$, характерных для силикатов и алюмосиликатов [5–11, 13, 14]. Для образца Н отмечено присутствие полос поглощения при 1021 , 992 и 945 см^{-1} , соответствующих колебаниям Si–O, Si–O–M (M — металл), Si–O–Si и Si–O–Al [5–9, 13]. Также для образца Н обнаружен триплет в диапазоне $540\text{--}500\text{ см}^{-1}$ с пиками поглощения при 535 , 514 и 504 см^{-1} , которые согласно публикациям [10, 12, 14] соответствуют деформационным колебаниям Si–O–Al и Si–O (SiO₄). При охлаждении расплава возможно образование кристаллических структур силикатов благодаря присутствию (SiO₄)

и (AlO₄) [15], что подтверждается тремя интенсивными узкими пиками в ИК-спектре образца Н, в отличие от трех других образцов. Следовательно, если в ИК-спектрах образца Н присутствует набор полос поглощения, соответствующих деформационным колебаниям Si–O–Si и Si–O–Al, характерным для кристаллической фазы, то для трех других образцов (С, М, К) отмечены широкие полосы в этих областях спектра без четких пиков, что свидетельствует об аморфном состоянии силикатов в этих образцах.

Многомерная модель взаимосвязи полос поглощения ИК-спектров образцов гранулированного доменного шлака и их грация по химическому составу

Методом главных компонент (МГК) проведена декомпозиция матрицы спектральных данных X на матрицу T счетов-координат образцов по главным компонентам (ГК) и матрицу P-факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах спектра по ГК. Число ГК определено по критерию Кеттелла (Cattell, 1965 г.): выделены две ГК, которые совместно объясняют 95 % от общей дисперсии (73 и 22 % соответственно).

Проведена интерпретация ГК согласно знаку +/- и значению факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах спектра (рис. 2) следующим образом:

- по первой ГК максимальное значение факторных нагрузок со знаком – имеют полосы поглощения при 1420 , 875 , 712 см^{-1} , которые приписывают колебаниям ионов, составляющих карбонат кальция с решеткой кальцита [13];

- по второй ГК — факторные нагрузки со знаком + полосы поглощения при 1021 , 992 , 945 , 535 , 514 см^{-1} , которые приписывают колебаниям

Назначение полос спектра компонентов химического состава гранулированных доменных шлаков

Положение полосы, см ⁻¹	Назначение полосы*	Источник
1420	$\nu_s\text{ CO}_3$	[10]
1021	$\nu_s, \nu_{as}\text{ Si-O}$	[5–9, 13]
992	$\nu_{as}\text{ Si-O-M}$	[11]
945	$\nu_{as}\text{ Si-O-Si}, \nu_{as}\text{ Si-O-Al}$	[5–9]
875	$\nu_s\text{ CO}_3$	[10]
712	$\nu_s\text{ CO}_3$	[11]
535	$\delta\text{ Si-O-Al}$	[10]
514	$\delta\text{ Si-O-Al}$	[10, 14]
504	$\delta\text{ Si-O (SiO}_4\text{)}$	[12, 15]

* ν_s — валентные симметричные колебания; ν_{as} — валентные асимметричные колебания; δ — деформационные колебания.

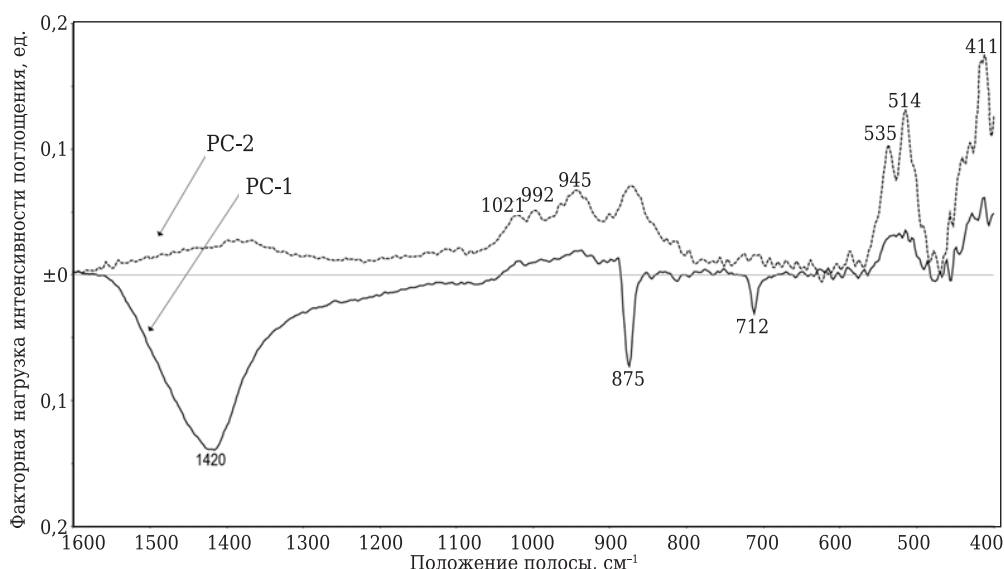


Рис. 2. Значение факторных нагрузок интенсивности поглощения на волновых числах ИК-спектра по первой и второй ГК

Si–O, Si–O–M, Si–O–Si, Si–O–Al в структуре силикатов, вероятно, как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии [14, 15].

Согласно критериям Hotelling's T^2 и F-residuals все образцы описываются многомерной моделью и отсутствуют выбросы. На рис. 3 показано расположение точек, соответствующих образцам гранулированного доменного шлака, в координатах двух ГК. Образцы из каждой серии четко разделяются на группы. Вдоль первой ГК происходит разделение образцов на группы от серии образцов С, М (со знаком –) до серии образцов Н, К (со знаком +). По второй ГК происходит разделение образцов из серий Н и К по знаку +/-: образцы из серии Н со знаком +, образцы из серии К со знаком –. Вторая ГК, согласно ее интерпретации, взаимосвязана с колебаниями Si–O, Si–O–M, Si–O–Si, Si–O–Al в структуре силикатов, находящихся в аморфном и кристаллическом состоянии. Поэтому можно предположить, что образцы из серии Н имеют в своем составе силикатные соединения в кристаллическом состоянии. Образцы из серии С также имеют знак + по второй ГК, что может говорить о присутствии кристаллических структур силикатов в данном шлаке.

Градиация образцов гранулированных доменных шлаков по ИК-спектрам с использованием МГК позволяет использовать этот метод как экспресс-метод определения относительно содержания основных компонентов состава шлаков разных производителей. Сравнительный анализ полученных результатов и сопоставление с рекомендациями на основе работ [2, 3] позволяют сформулировать обобщенные рекомендации по направлениям использования выбранных отходов. Образцы шлаков С и М в связи с высоким содержанием кальцитов могут быть использованы в производстве вяжущих для цемента, заполнителя для бетона [2, 3]. Образцы шлаков К и Н за счет низкого содержания каль-

цитов могут быть рекомендованы для производства гравия или шлаковой ваты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена интерпретация ИК-спектров серии образцов гранулированных доменных шлаков и выявлены полосы поглощения, вносящие наибольший вклад в их градиацию по химическому составу.

Методом главных компонент проведена градиация серии образцов, различающихся по месторождениям железной руды и производителям гранулированного доменного шлака. Показано, что основной вклад в разделение образцов на группы вносят два основных компонента их состава: карбонат кальция с решеткой кальцита (73 % от общей дисперсии) и силикатные соединения, находящиеся в аморфном и кристаллическом состоянии (22 % от общей дисперсии).

Сформулированы обобщенные рекомендации по выбору сферы применения доменных гранулированных шлаков с помощью ИК-Фурье спектроскопии и метода главных компонент.

Приведена обобщенная методика по применению ИК-Фурье спектроскопии для характеристики и классификации минерального сырья на примере доменного металлургического шлака, полученного при переработке рудного сырья из четырех различных российских и зарубежных месторождений.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ имени Г. В. Плеханова».

Библиографический список

1. **Gaskell, D. R.** The determination of phase diagrams for slag systems / D. R. Gaskell // *Methods for Phase Diagram Determination*. — Elsevier Science Ltd, 2007. — P. 442–458.
2. **Goncharova, M.** Application of slag from ferrous metal industry in asphalt concrete / M. Goncharova // *Proceeding of International Conference in «Modernisation and Researches in Transport System»*, Perm., 2014.
3. **Kozhukhova, N.** Reasonability of application of slags from metallurgy industry in road construction / N. Kozhukhova, N. Kadyshev, A. Cherevatova [et al.] // *Energy Management of Municipal Transportation Facilities and Transport*. — Springer, Cham, 2017. — P. 776–782.
4. **Stumpe, B.** Application of PCA and SIMCA statistical analysis of FT-IR spectra for the classification and identification of different slag types with environmental origin / B. Stumpe, T. Engel, B. Steinweg [et al.] // *Environmental Science & Technology*. — 2012. — Vol. 46, № 7. — P. 3964–3972.
5. **Rovnanik, P.** Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures / P. Rovnanik, P. Bayer, P. Rovnaniková // *Construction and Building Materials*. — 2013. — Vol. 47. — P. 1479–1487.
6. **Lodeiro, I. G.** Effect of alkalis on fresh C–S–H gels. FTIR analysis / I. G. Lodeiro, D. E. Macphree, A. Palomo [et al.] // *Cement and Concrete Research*. — 2009. — Vol. 39, № 3. — P. 147–153.
7. **García-Lodeiro, I.** FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C–S–H and N–A–S–H / I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco [et al.] //

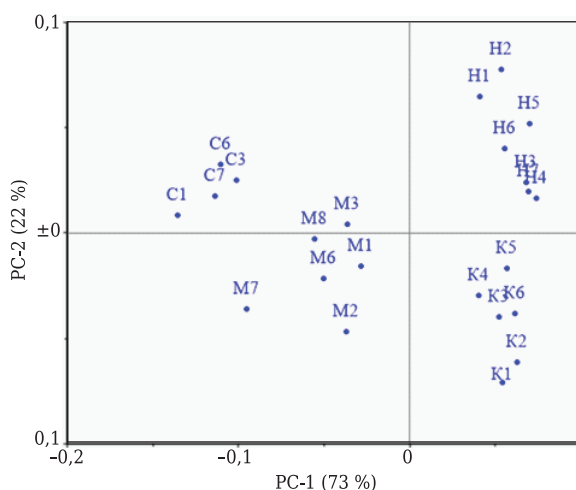


Рис. 3. Расположение точек, соответствующих образцам гранулированного доменного шлака, в координатах первой и второй ГК

Journal of Sol-Gel Science and Technology. — 2008. — Vol. 45, № 1. — P. 63–72.

8. **Puertas, F.** Mineralogical and microstructural characterisation of alkali-activated fly ash/slag pastes / *F. Puertas, A. Fernández-Jiménez* // Cement and Concrete Composites. — 2003. — Vol. 25, № 3. — P. 287–292.

9. **Puertas, F.** Pore solution in alkali-activated slag cement pastes. Relation to the composition and structure of calcium silicate hydrate / *F. Puertas, A. Fernández-Jiménez, M. T. Blanco-Varela* // Cement and Concrete Research. — 2004. — Vol. 34, № 1. — P. 139–148.

10. **Sowmya, T.** Spectroscopic analysis of slags—preliminary observations / *T. Sowmya, S. R. Sankaranarayanan* // VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, South Africa. — 2004. — P. 693–697.

11. **Mohassab, Y.** Analysis of slag chemistry by FTIR–RAS and Raman spectroscopy: effect of water vapor content in H_2 – H_2O – CO – CO_2 mixtures relevant to a novel green ironmaking technology / *Y. Mohassab, H. Y. Sohn* // Steel Research International. — 2015. — Vol. 86, № 7. — P. 740–752.

12. **Bitay, E.** Spectroscopic characterization of iron slags from the archaeological sites of Brâncovenesti, Călugăreni and Vătava located on the mureş county (Romania) sector of the Roman limes / *E. Bitay, I. Kacsó, C. Tănăsescu* [et al.] // Applied Sciences. — 2020. — Vol. 10, № 15. — Article 5373.

13. **Коровкин, М. В.** Инфракрасная спектроскопия карбонатных минералов : уч. пособие / *М. В. Коровкин*. — Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2016. — 96 с.

14. **Платов, Ю. Т.** Использование декомпозиции ИК-спектров при анализе структурно-фазовых превращений каолинита / *Ю. Т. Платов, Р. А. Платова, П. Г. Молодкина* // Журнал прикладной спектроскопии. — 2020. — Т. 87, № 6. — С. 897–904.

15. **Ptáček, P.** Mid-infrared spectroscopic study of crystallization of cubic spinel phase from metakaolin / *P. Ptáček, F. Šoukal, T. Opravil* [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. — 2011. — Vol. 184, № 10. — P. 2661–2667. ■

Получено 29.11.21

© Д. А. Метленкин, Н. В. Киселев,

Б. Б. Хайдаров, Т. Б. Хайдаров,

И. Н. Бурмистров, Ю. Т. Платов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Тесна 2022 — 27-я международная выставка технологий и оборудования для керамической промышленности

27–30 сентября 2022 г.

г. Римини, Италия

Tecnargilla будет проходить в выставочном центре Римини в соответствии с традицией, которая существовала ранее. Принимая во внимание текущую международную ситуацию, единственный способ обеспечить высокий уровень ведущей мировой выставкой керамических технологий — это поддержание ее обычного двухгодичного формата. По этой причине было принято решение не изменять двухгодичную периодичность выставки, которая традиционно проводится в Римини в четные годы. **Tecnargilla**, организованная Итальянской выставочной группой в сотрудничестве с Acimas, меняет свое название на **Tecna**.



Секторы выставки:

- Сырье и массы, химические изделия и добавки
- Добыча сырья и подготовка, взвешивание и дозирование
- Прессование, формование и литье
- Сушка, обжиг и тепловые системы
- Сортировка, упаковка и паллетизация
- Качество и управление производственным процессом
- Обработка поверхности, инструменты для окончательной обработки и принадлежности
- Лабораторное и измерительное оборудование
- Приспособления для применения сжатого воздуха, электричества, электронной и нагревательной системы
- Огнеупорные материалы, ролики, печная фурнитура и плиты
- Инструменты, запасные части и принадлежности
- Разное: проектирование, консультационные услуги издательства, торговые ассоциации, разные организации и т. д.

<https://en.tecnaexpo.com/>

К. т. н. **Е. В. Степанова** (✉), **В. Г. Максимов**, **Ю. А. Ивахненко**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов» («ВИАМ»), Москва, Россия

УДК 677.014

ВНУТРЕННИЕ ДЕФЕКТЫ КОМПЛЕКСНЫХ НИТЕЙ ИЗ ОКСИДНЫХ ТУГОПЛАВКИХ ВОЛОКОН

Получены образцы многофиламентной нити на основе тугоплавких оксидов золь-гель методом. Исследованы технологические дефекты, характерные для волокон полученной нити. Классифицированы обнаруженные дефекты волокон и даны рекомендации по их устранению, что позволит увеличить прочность волокон при растяжении.

Ключевые слова: тугоплавкие оксидные волокна, диаметр волокна, прочность при растяжении на разрыв, золь-гель метод.

ВВЕДЕНИЕ

Одними из широко востребованных высокотемпературных материалов являются материалы на основе волокон тугоплавких оксидов. Обладая температурой эксплуатации выше 1000 °С, материалы на основе подобных волокон нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, требующих стойкости к высоким температурам, а именно авиационной, химической, металлургической и других [1–8].

В настоящее время существует большое количество неорганических оксидных волокон на основе оксидов кремния, циркония, алюминия и др., устойчивых при повышенных температурах к различным агрессивным средам, в том числе кислотам, солям, которые благодаря своей инертности к окислению имеют огромное преимущество перед неоксидными волокнами [9–13].

Основным методом получения комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон является золь-гель технология [14–16]. Ее преимущество — возможность формования волокна при низких температурах, в отличие от метода получения волокна из расплавов. Кроме того, только этот метод дает возможность получать оксидные волокна с высоким содержанием оксидов, расплавы которых обладают требуемыми волокнообразующими свойствами [17–19].

В большинстве своем керамические оксидные волокна являются хрупкими, что затруд-

няет их переработку в текстильные изделия, такие как ткань, нетканые материалы и другие. Одним из наиболее эффективных способов, облегчающих дальнейшую переработку волокон и увеличивающих их прочность, является получение волокон с достаточно малым диаметром и бездефектной структурой [20]. Таким же образом регулируется линейная плотность комплексных нитей, которая (при постоянном числе филаментов) находится в квадратичной зависимости от диаметра волокна.

Так как для уменьшения обрывности при переработке комплексных нитей из оксидных тугоплавких волокон и обеспечения их высокой прочности необходимы достаточно малый диаметр волокон и малодефектная внутренняя структура, высокая прочность волокон зависит как от режимов приготовления растворов и формования полуфабриката, так и от режимов термообработки. Дефекты (пороки) поверхности и внутренней структуры оксидных тугоплавких волокон приводят к уменьшению их прочности и, как следствие, прочности и технологичности изготовленных из них материалов. Наиболее значимыми причинами возникновения дефектов являются:

1. Нестабильность структуры прядильного раствора, приводящая к его расслоению на несмешивающиеся жидкости и выделению включений, нарушающих однородность раствора.

2. Появление в процессе производства механических повреждений поверхности волокон, служащих концентраторами напряжений и снижающих прочность и гибкость готового волокна.

3. Дефекты, вызванные термообработкой, выражающиеся в отклонении внутренней структуры волокон от оптимальной (изменение размеров кристаллов, фазового состава и текстуры).



Е. В. Степанова
E-mail: Viam29@mail.ru

Цель настоящей работы — исследование условий образования дефектов внутренней структуры, обнаруженных в полученных образцах многофиламентной нити на основе тугоплавких оксидов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований была получена многофиламентная нить (рис. 1). Для удаления влаги и летучих соединений в волокнах нить подвергали сушке, низкотемпературному обжигу для перевода ксерогеля в оксидную форму, а затем высокотемпературному обжигу для завершения формирования структуры волокна.

Диаметр и дефекты волокна исследовали на оптическом микроскопе Olympus BX51 (Япония) при 30- и 10-кратном увеличении и на электронном сканирующем микроскопе Hitachi S-405A (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование волокон при растяжении показало, что некоторые партии волокон не имеют достаточной прочности [21–23]. Известно, что дефекты поверхности и структуры в хрупких материалах, в том числе в керамических волокнах, обычно приводят к уменьшению их прочности.

Изучение поверхности образцов элементарных волокон комплексной нити из тугоплавких оксидных волокон показало наличие заметного количества поверхностных дефектов. Практически все поверхностные дефекты, не связанные с дефектами внутренней структуры, представляли собой следы слипания волокон в процессе формования и термообработки (рис. 2).

При разделении подобных групп в процессе переработки возникают весьма характерные дефекты поверхности (рис. 3). Влияние подобных дефектов на механические свойства волокон из хрупких материалов подробно описано в работе [24]. Очевидным способом борьбы с повреждением поверхности является интенсификация сушки при формовании и обеспечение хранения свежесформованных волокон в условиях низкой влажности.

Внутренние дефекты волокон исследовали на оптическом микроскопе в скрещенных поляризаторах. Окрашивание различных групп кристаллов в дополнительные цвета означает 90-градусный разворот проекций их оптических осей на плоскость, перпендикулярную оптической оси микроскопа [25]. Характерные внутренние дефекты готовых волокон могут быть разделены на две группы: первая — округлые либо вытянутые включения, наследуемые из неоднородностей, возникших в процессе расщепления растворов; вторая — дефекты, связанные с изменениями структуры волокон.

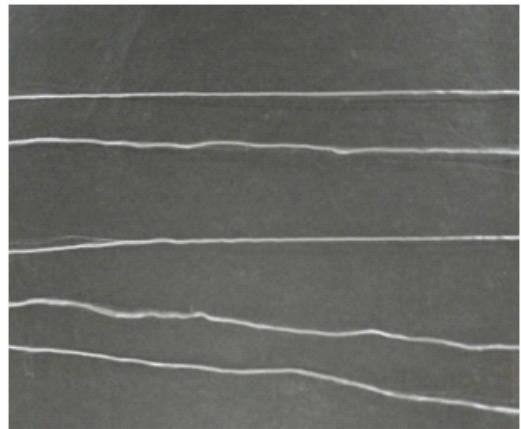


Рис. 1. Образцы комплексной многофиламентной нити

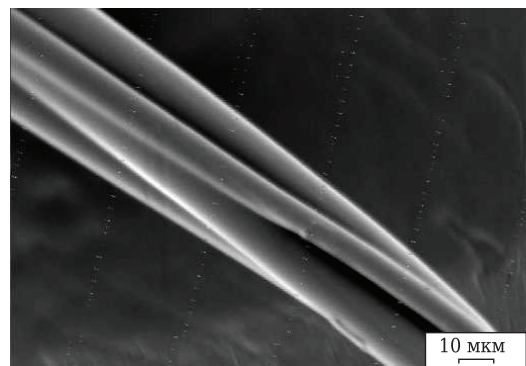


Рис. 2. Группа слипшихся моноволокон

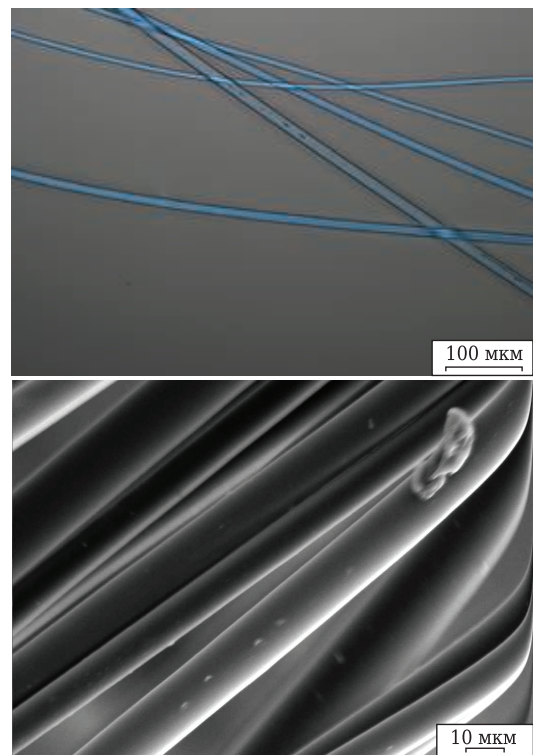


Рис. 3. Дефект поверхности, возникший вследствие слипания волокон (видны цепочки продольных лунок)

Дефекты первой группы

Данные включения являются продуктом пиролиза капель второй жидкой фазы, выделяющихся в объеме формовочного раствора при возникновении определенных сочетаний технологических параметров. Вид подобных дефектов зависит от соотношения реологических свойств включений и основного раствора, а также от размеров затягиваемых в фильеру включений. Например, на рис. 4 показано растянутое включение среднего размера с низкой вязкостью и поверхностным натяжением, сопоставимым с таковым для основного раствора.

На снимке, сделанном в скрещенных поляризаторах, вокруг включений явно различимы характерные кресты от усадочных напряжений, возникших вследствие различия в объемах ми-



Рис. 4. Растянутое жидкое включение, близкое по реологии к основному раствору

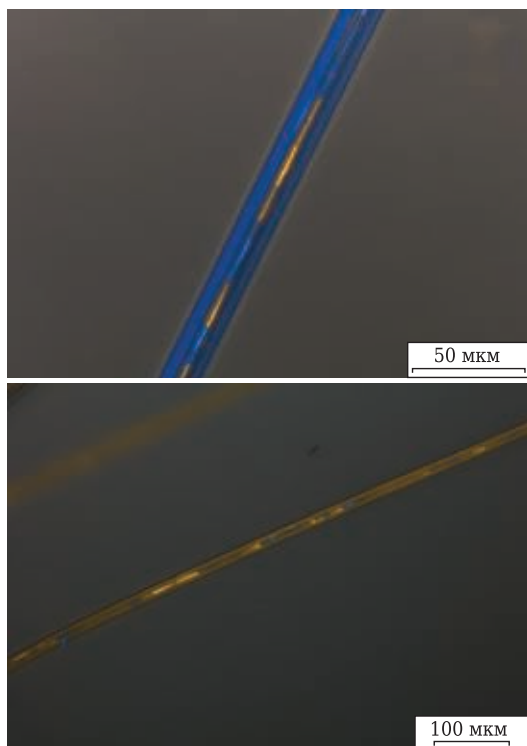


Рис. 5. Растянутые крупные включения в anomalously вязком растворе

неральных фаз, выделяющихся из двух фракций расслоившегося раствора, а также следы закрутки раствора на входе в фильеру.

При вытяжке из растворов anomalously высокой вязкости включения растягиваются в стержнеподобные структуры, склонные к собирательной рекристаллизации с anomalously ростом зерна (рис. 5). Наблюдается бамбукообразная структура рекристаллизации внутри включений.

При вязкости включений, существенно большей вязкости основного раствора, или при преждевременном их переходе в гель-фазу они ведут себя как вязкие, упругие, твердые сферы, существенно искажая местную или общую форму волокон (рис. 6).

Мелкие жидкие капли с высоким поверхностным натяжением при вытяжке дробятся в цепочки либо в облака мелких сфер (рис. 7).

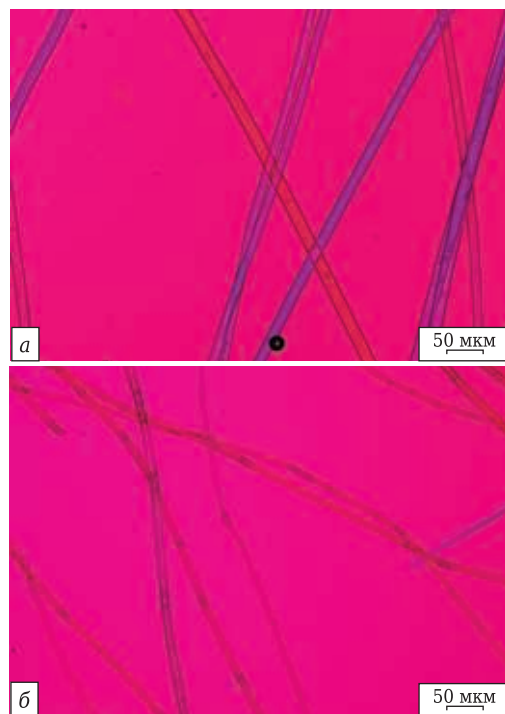


Рис. 6. Вязкие включения с высоким поверхностным натяжением, вызывающие местные (а) и общие (б) искажения формы

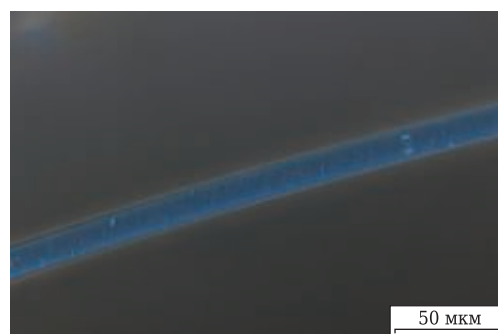


Рис. 7. Маловязкие включения с высоким поверхностным натяжением

Дефекты второй группы

Наличие в структуре волокон крупных или аномально крупных кристаллов (рис. 8) во многих случаях сопровождается аномалиями в фазовом составе волокон, возникающими при отсутствии значимых отклонений их химических составов. Наиболее вероятным источником подобного дефекта, выявляемым по анализу технологического процесса, являются некорректные режимы термообработки.

Текстурные дефекты — участки волокон, характеризующиеся устойчивыми отклонениями преимущественной ориентации кристаллов основных фаз в пространственно ограниченных областях (рис. 9). Следует отметить, что в данной статье под текстурой типа «0» подразумевается структура материала, в которой оптические оси всех кристаллов ориентированы в одном направлении. На фотографиях подобных материалов, сделанных в скрещенных поляризаторах, интерференционная окраска всех видимых кристаллов одинакова (рис. 10). При текстуре типа «0/90» одна часть кристаллов повернута на 90 градусов к другой, в поляризованном свете эти две группы кристаллов выглядят окрашенными в дополнительные цвета (см. рис. 9) [25].

В волокнах муллитового и корундового составов оптимальной текстурой является одноосная. Характерное качественное волокно с подобной структурой показано на рис. 10.

Предварительный анализ данного явления позволяет с достаточно высокой вероятностью предположить, что оно вызывается различиями в условиях термомеханической обработки волокон.

Предполагаемые причины появления обнаруженных дефектов и способы борьбы с ними

Дефекты первой группы вызваны повышением склонности растворов к микроликвации и исправляются улучшением контроля за режимами приготовления растворов и использованием стабильных исходных компонентов. Также необходимо уточнение технологических режимов при переходе на иную партию какого-либо из исходных компонентов, так как материалы различных партий, формально удовлетворяющие существующим стандартам и техническим условиям, могут существенно отличаться по технологическим свойствам при применении в качестве сырья в золь-гель процессе.

Дефекты второй группы возникают при отклонении режимов термической и термомеханической обработки от оптимальных и исправляются точным соблюдением технологических режимов.

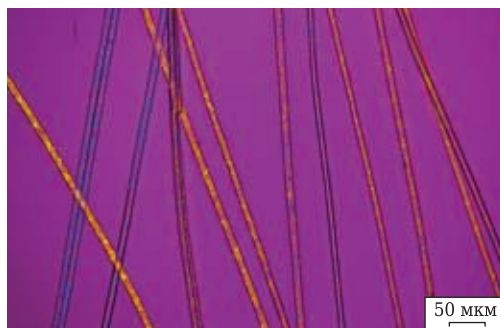


Рис. 8. Аномально крупные кристаллы основных фаз

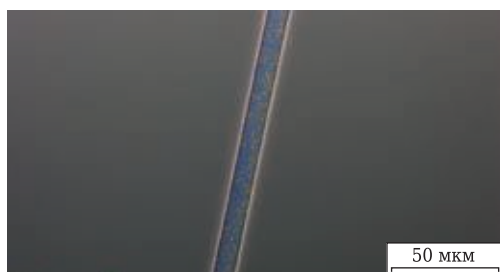


Рис. 9. Вид волокна с текстурой типа «0/90» (видны две группы кристаллов, окрашенных в дополнительные цвета)



Рис. 10. Вид волокна с текстурой типа «0»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано наличие в первичных нитях разнообразных внутренних и поверхностных дефектов, являющихся причиной снижения механических свойств волокон.

С целью получения одноосной текстуры, выгодной для повышения механических свойств волокна предложена его термомеханическая обработка в процессе получения.

Показана унаследованность включений в волокнах от неоднородностей формовочного раствора. Выдвинуто предположение о соответствии различных форм включений соотношению свойств формовочных растворов и присутствующих в них включений второй фазы.

Показана необходимость корректировки технологических режимов в зависимости от характеристик исходных компонентов.

Сделано предположение о влиянии возмущений, возникающих при входе формовочного

раствора в каналы фильеры, на характер дефектов волокон, унаследованных от раствора.

Показана необходимость защиты поверхности волокна в процессе его получения.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Становление отечественного космического материаловедения / *Е. Н. Каблов* // Вестник РФФИ. — 2017. — № 3. — С. 97–105.
2. **Каблов, Е. Н.** Ключевая проблема — материалы ; в кн. «Тенденции и ориентиры инновационного развития России» / *Е. Н. Каблов*. — М. : ВИАМ, 2015. — С. 458–464.
3. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» / под общ. ред. *Е. Н. Каблова*. — М. : Фонд «Наука и жизнь», 2013. — 128 с.
4. **Каблов, Е. Н.** Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / *Е. Н. Каблов* // Интеллект и технологии. — 2016. — № 2 (14). — С. 16–21.
5. **Шавнев, А. А.** Непрерывные волокна оксида алюминия (обзор) / *А. А. Шавнев, В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик* // Авиационные материалы и технологии. — 2020. — № 4. — С. 27–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-4-27-34.
6. **Бабашов, В. Г.** Оксидные непрерывные волокна как компонент гибкой высокотемпературной изоляции / *В. Г. Бабашов, Е. В. Степанова, А. М. Зимичев, О. В. Басаргин* // Авиационные материалы и технологии : электрон. науч.-техн. журн. — 2021. — № 1. — Ст. 04. URL: <http://www.journal.viam.ru> (дата обращения 23.07.2021). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-1-34-43.
7. **Афанасов, И. М.** Высокотемпературные керамические волокна / *И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк*. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2010. — 51 с.
8. **Балинова, Ю. А.** Непрерывные высокотемпературные оксидные волокна для теплозащитных, теплоизоляционных и композиционных материалов / *Ю. А. Балинова, Т. А. Кириенко* // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2012. — № 4. — С. 24–29.
9. **Перепелкин, К. Е.** Волокна неорганические / *К. Е. Перепелкин*. — М. : Большая российская энциклопедия, Т. 5, 2006. — 663 с.
10. **Pat. 3311689 USA.** Preparation of inorganic oxide monofilaments ; filed. 17.01.63, publ. 28.03.68.
11. **Pat. 3808015 USA.** Alumina fiber ; filed. 12.05.72, publ. 30.04.74.
12. **Пат. 2396388 Российская Федерация.** Волокна из оксидной керамики / Виссер Л. Р., Флинн Р. М., Спаун К.-Л. — № 2008126538/04 ; заявл. 10.02.10, опублик. 10.08.10.
13. **Pat. 4101615 USA.** Process for producing alumina fiber or alumina-silica fiber ; filed. 20.08.1975, publ. 18.07.1978, Бюл. № 22.
14. **Пат. 2212388 Российская Федерация.** Способ получения высокотемпературного волокна на основе

оксида алюминия / Щетанов Б. В., Ивахненко Ю. А., Каблов Е. Н., Щеглова Т. М. — № 2001130964/03 ; заявл. 19.11.01 ; опублик. 20.09.03.

15. **Пат. 2170293 Российская Федерация.** Способ получения поликристаллических неорганических волокон / Дудкин Б. Н., Капустина С. В., Сталюгин В. В. ; заявл. 16.07.1999, опублик. 10.07.2001.

16. **Степанова, Е. В.** Теплоизоляционный материал для шнуров из волокон тугоплавких оксидов / *Е. В. Степанова, А. М. Зимичев* // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2020. — № 2. — Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 16.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-72-80.

17. **Пакшвер, А. Б.** Физико-химические основы технологии химических волокон / *А. Б. Пакшвер*. — М. : Химия, 1972. — 432 с.

18. **Зябицкий, А.** Теоретические основы формирования волокон / *А. Зябицкий*. — М. : Химия, 1979. — С. 479–494.

19. **Зимичев, А. М.** Исследование процесса экструзии непрерывных тугоплавких волокон / *А. М. Зимичев, А. В. Сумин, Н. М. Варрик* // Труды ВИАМ : электрон. науч.-техн. журн. — 2017. — № 1. — Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 15.07.2021) DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-1-6-6.

20. **Зимичев, А. М.** К вопросу получения керамических нитей на основе тугоплавких оксидов / *А. М. Зимичев, Н. М. Варрик, А. В. Сумин* // Новости материаловедения. Наука и техника : электрон. науч.-техн. журн. — 2016. — № 3. — Ст. 09. URL: <http://www.materialsnews.ru> (дата обращения 12.07.2021).

21. **Пат. 2461820 Российская Федерация.** Способ определения прочностных характеристик полимерных композиционных материалов / Генералов А. С., Далин М. А., Мурашов В. В., Бойчук А. С. — № 2011118703/28 ; опублик. 20.09.2012. Бюл. № 26.

22. **Зимичев, А. М.** Исследование прочностных свойств ровинга из волокон состава 85 % Al_2O_3 – 15 % SiO_2 при температуре 1000 °С / *А. М. Зимичев, Н. М. Варрик, Т. М. Щеглова, В. Ю. Никитина* // Все материалы. Энциклопедический справочник с Приложением «Комментарии к стандартам, ТУ, сертификатам». — 2015. — № 1. — С. 30–35.

23. **Каблов, Е. Н.** Получение, структура и прочность волокон Al_2O_3 / *Е. Н. Каблов, Б. В. Щетанов, Ю. А. Ивахненко* // Тр. Междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов». — М. : Знание, 2003. — С. 194–196.

24. **Ходаковский, М. Д.** Производство стеклянных волокон и тканей / *М. Д. Ходаковский*. — М. : Химия, 1973. — 312 с.

25. **Сиротин, Ю. И.** Основы кристаллофизики / *Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская*. — М. : Наука, 1979. — 24 с. ■

Получено 13.09.21

© *Е. В. Степанова, В. Г. Максимов, Ю. А. Ивахненко, 2022 г.*

Д. т. н. **А. С. Никифоров**, к. т. н. **Е. В. Приходько** (✉),
к. т. н. **А. К. Кинжибекова**, доктор PhD **А. Е. Карманов**

*Некоммерческое акционерное общество «Торайгыров
университет», г. Павлодар, Республика Казахстан*

УДК 666.762:621.3.036.53

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ОСТАТОЧНОГО РЕСУРСА ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ АГРЕГАТОВ

Представлена комплексная оценка технического состояния теплотехнологических агрегатов on-line с учетом факторов эксплуатации. Получено значение остаточного ресурса футеровки сталеразливочного ковша после 30 плавов. Произведено сравнение расчетных результатов с результатами эксплуатации оборудования. Адаптация комплексной оценки остаточного ресурса для футеровки 25-т сталеразливочных ковшей позволяет говорить о возможности ее применения для оценки остаточного ресурса огнеупорного слоя широкого класса высокотемпературных установок.

Ключевые слова: *остаточный ресурс, огнеупорный слой, футеровка, высокотемпературные агрегаты, условия эксплуатации.*

ВВЕДЕНИЕ

Значение остаточного ресурса является исходной информацией для принятия решений для повышения надежности и безопасности теплотехнологического оборудования за счет обоснованного назначения сроков и режимов эксплуатации, что позволяет оценить длительность эксплуатации, при превышении которой возможно разрушение агрегата. Таким образом, оценка остаточного ресурса позволяет повысить не только технические и эксплуатационные, но и экономические характеристики.

Учет снижения ресурса основного оборудования в оптимизационных расчетах приводит к повышению экономической эффективности до 37 %. При расчете наиболее вероятных капитальных затрат и стоимости топлива экономический эффект составляет от 5 до 15 % [1].

Можно выделить три основных способа оценки остаточного ресурса агрегатов: физическое и математическое моделирование, использование методов статистической обработки результатов обследований оборудования, а также использование технологических параметров, измеряемых on-line.

В первом случае использование физических моделей дает достаточно точные результаты,

которые можно применить для ряда высокотемпературных агрегатов. Данные, полученные авторами публикации [2], предлагается использовать для конвертеров, сталеразливочных ковшей, желобов доменных печей и т. д. Недостатком данного способа прогнозирования износа огнеупоров является сложность учета постоянно изменяющихся факторов эксплуатации теплотехнологического оборудования, которые могут возникнуть в течение рабочей кампании конкретного агрегата.

В работе [3] приводятся результаты расчета локального напряженно-деформированного состояния элементов высокотемпературных агрегатов для оценки термомеханического ресурса. Компьютерное моделирование показывает, что возникающие напряжения и механические деформации, вызванные влиянием неоднородного температурного поля, могут быть значительно выше значений напряжений, вызванных давлением внутри анализируемого компонента. Высокие значения термических напряжений при растяжении возникают в результате резкого охлаждения оборудования при его неустойчивой работе.

Основой математических расчетов являются методики определения текущего состояния футеровки с применением акустико-ультразвукового эхо-сигнала (AU-E), электродвижущей силы (ЭДС), химического анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии (SEM-EDS) и дифракции рентгеновских лучей (XRD) для характеристики механизма эрозии и защиты боковой стенки пода [4–6].



Е. В. Приходько
E-mail: john1380@mail.ru

Использование методов статистической обработки результатов обследований оборудования позволяет, в отличие от планово-предупредительных ремонтов (ППР), постоянно корректировать планы ремонтных работ в зависимости от критичности теплового состояния футеровки и его участия в производственной цепочке, что позволяет повысить эффективность использования в целом не только оборудования, но и энергии, материальных и человеческих ресурсов и др. На данный момент существует ряд методик оценки остаточного ресурса, каждая из них относится к одной из двух моделей — логико-вероятностной или детерминированной [7, 8]. Недостатки, отнесенные к первому способу, также присущи и для использования статистических данных — информация, собранная в течение предыдущих рабочих кампаний высокотемпературных установок, может не отражать реальные условия в данный момент времени.

Различные методики вносят коррективы в данные расчеты, связанные с уточнением характеристик материалов в зависимости от условий эксплуатации [9, 10]. При этом получение указанных зависимостей производится, как правило, в лабораторных условиях.

Использование технологических параметров, измеряемых on-line, позволяет не только получать необходимые зависимости влияния факторов эксплуатации на состояние огнеупорной футеровки, но и корректировать работу агрегата и оценивать с большей точностью остаточный ресурс, что позволяет говорить об управлении ресурсом [11].

Широкого применения в промышленности этот способ не получил, что объясняется сложностью (а порой и невозможностью) установки измерительных датчиков и отсутствием расчетных алгоритмов.

Влияние факторов эксплуатации на остаточный ресурс элементов огнеупорной футеровки, как правило, рассматривается с позиции оптимизации количественных показателей этих факторов. Так, авторы статьи [12] рассматривают ряд параметров, влияющих на стойкость только рабочего слоя, а не футеровки сталеразливочного ковша в целом, и, соответственно, дают рекомендации по корректировке технологических параметров.

В данной работе рассмотрено влияние факторов эксплуатации на остаточный ресурс огнеупоров футеровки не с позиции оптимизации этих параметров, а с позиции влияния отклонения рассматриваемых факторов от принятых по технологии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продолжительность рабочей кампании широкого класса высокотемпературных агрегатов за-

висит от технического состояния футеровки и темпов износа ее рабочего слоя.

Существующие оценки остаточного ресурса высокотемпературных агрегатов предполагают использование для прогнозов только статистических данных по эксплуатации оборудования. Предлагаемая комплексная оценка предполагает использование не только статистических данных, но и режимно-технологических параметров работы, получаемых в режиме on-line.

Комплексная методика оценки остаточного ресурса огнеупорных материалов высокотемпературных агрегатов включает в себя следующие блоки:

- блок 1 — сбор статистических исходных данных и on-line данных;
- блок 2 — математическая модель теплового состояния огнеупорного слоя;
- блок 3 — математическая модель температурных напряжений огнеупорного слоя;
- блок 4 — определение корректирующих коэффициентов отклонения условий эксплуатации;
- блок 5 — определение остаточного ресурса.

Рассмотрим отдельно функционирование каждого блока.

Блок 1 предполагает наличие данных о рабочей толщине огнеупорного слоя и скорости ее износа, режимных параметрах и их изменении при эксплуатации и др. Также составляющей этого блока являются значение остаточной толщины слоя перед очередным циклом работы оборудования и параметры технологического процесса, получаемые в режиме on-line.

Статистические данные являются основой для блоков 3, 4 и 5, а данные параметров технологического процесса, получаемые в режиме on-line, — это начальные и граничные условия для блока 2.

Блок 2 содержит в себе математическую модель теплового состояния огнеупорного слоя. Для большинства футеровок высокотемпературных агрегатов можно выделить следующие общие черты, характеризующие используемую математическую модель:

- как правило, одномерное температурное поле с учетом геометрических размеров агрегатов;
- односторонний нагрев без внутренних источников теплоты;
- циклическая смена периодов нагрева и охлаждения;
- теплопередача через плоскую стенку, при условии больших диаметров цилиндрических агрегатов.

В качестве примера комплексной оценки остаточного ресурса огнеупорной футеровки рассмотрим работу 25-т сталеразливочного ковша.

Данные блока 1 содержат значения температур по сечению футеровки перед разогревом агрегата (начальные условия):

$$T|_{\tau=0} = \text{const}, 0 \leq x \leq \delta,$$

где T — температура, °C, в рассматриваемой точке с координатой x в момент времени $\tau = 0$; δ — толщина футеровки, м.

Граничные условия для рассматриваемой математической модели будут следующие:

– на внутренней поверхности граничные условия 1-го рода (известна температура внутренней поверхности футеровки):

– на внешней поверхности граничные условия 3-го рода (известна закономерность теплообмена поверхности агрегата с окружающей средой).

С учетом процессов тепловой работы тепло-технологических установок будем считать процесс передачи теплоты одномерным ($T = T(x, \tau)$) без внутренних источников теплоты.

Для предлагаемой математической модели применим один из наиболее универсальных численных методов — метод конечных разностей.

Для решения полученного уравнения используем неявную шеститочечную разностную схему, которая является безусловно устойчивой. Система линейных алгебраических уравнений, соответствующих неявной шеститочечной схеме, решается методом прогонки [13].

Блок 3 включает определение температурных напряжений на основании данных о температурных полях, полученных при реализации блока 2.

Расчет температурных напряжений производится on-line при непосредственном определении температуры по формуле [14]:

$$\sigma = -\frac{\alpha \cdot E}{1-\nu} \cdot T(x, \tau),$$

где σ — температурное напряжение в футеровке, МПа; α — коэффициент термического расширения, °C⁻¹; E — модуль упругости, кг/см; ν — коэффициент Пуассона; T_i — температура в рассматриваемой точке с координатой x в момент времени τ , °C.

Из анализа условий разрушения футеровки высокотемпературных агрегатов (блок 4) выделим ряд условий, определяющих остаточный ресурс работы их огнеупорного элемента: уровень температурных напряжений, возникающих в футеровке при разогреве и охлаждении, величина кислотности (основности) шлака, температура расплава, плотность огнеупоров.

В предлагаемой комплексной оценке учет условий эксплуатации производится при помощи корректирующих коэффициентов, которые зависят от величины отклонения условия эксплуатации от нормативного значения.

Во-первых, это температурные напряжения, возникающие в футеровке при разогреве и охлаждении, которые являются определяющим условием при оценке остаточного ресурса, так

как уменьшение толщины футеровки именно вследствие действия температурных напряжений является наиболее частой причиной вывода высокотемпературных агрегатов в ремонт. Для их оценки были разработаны соответствующие критерии для определения остаточного ресурса. Эти критерии включают в себя не только сам факт превышения значений возникающих напряжений над допустимыми, но и численное отражение величины и продолжительности этих напряжений.

Величину отклонения корректирующего коэффициента для учета температурных напряжений, возникающих в футеровке при разогреве и охлаждении, находим по формуле:

$$K_{\text{отк}} = \frac{\sum_{i=1}^n \int_0^{\sigma-\sigma_{\text{доп}}(0)} \sigma(x) dx \left(\int_{\sigma-\sigma_{\text{доп}}(0)}^{\sigma-\sigma_{\text{доп}}(0)} \sigma(\tau) d\tau \right)}{\sum_{i=1}^n \sigma_{\text{ср}}^2 \cdot \tau_i \cdot x_i},$$

где σ — температурное напряжение в футеровке, МПа; $\sigma_{\text{доп}}$ — предел прочности применяемого огнеупорного материала, МПа; x — толщина футеровки, м; n — число участков, в которых напряжения превышают допустимые; τ — время разогрева или охлаждения, с; $\sigma_{\text{ср}}$ — среднее значение температурных напряжений в футеровке на данном участке, МПа; x_i — толщина футеровки, на которой температурные напряжения в футеровке превышают предел прочности применяемого огнеупорного материала, м; τ_i — время разогрева или охлаждения участка, на котором температурные напряжения в футеровке превышают предел прочности применяемого огнеупорного материала, с.

Критерий является суммарным показателем напряжений по толщине x и по времени τ для всех моментов времени тепловой работы высокотемпературного агрегата (от $i = 1$ до n) в течение одного цикла, при которых температурные напряжения превышают предел прочности.

Во-вторых, важным условием эксплуатации является величина кислотности (основности) шлака. Подтверждением этого является значительная скорость износа огнеупоров шлакового пояса. Значение данного условия принято постоянным для одного цикла работы сталеразливочного ковша.

В-третьих, повышение температуры подогрева футеровки перед сливом очередной плавки выше нормируемой может отрицательно сказаться на их термопрочностных свойствах. Превышение температуры подогрева футеровки принято постоянным для одного цикла.

В-четвертых, чем выше температура рабочей среды, используемой в агрегате, тем больше вероятность перехода огнеупора в расплав. Для ряда высокотемпературных агрегатов (разливочные и промежуточные ковши) температура за-

ливаемого в ковш расплава определяет наличие и величину термоудара, действие которого сказывается на стойкости подины ковша, где кроме термоудара есть еще и размывающее действие расплава. Оценка этого условия эксплуатации также принята постоянной для одного цикла.

В-пятых, высокая плотность огнеупора является условием эксплуатации, повышающим способность сопротивляться размыванию футеровки. Под влиянием плотности подразумевается изменение этого физического свойства у огнеупоров одной марки в различных партиях или у различных производителей. Плотность огнеупоров принята постоянной для рабочей кампании ковша (время между капитальными ремонтами).

К условиям эксплуатации, влияющим на износ огнеупорного слоя, можно отнести еще ряд воздействий: механические повреждения при эксплуатации, истирающее воздействие металла и др. или специфические условия работы, которые могут дополнить указанные условия эксплуатации.

Значения корректирующих коэффициентов учитываются при превышении значений условий эксплуатации над нормативными: температурные напряжения и температура расплава; а также при снижении фактора плотности огнеупоров. Повышение или снижение значения кислотности (основности) шлака зависит от типа применяемой футеровки. Значение корректирующих коэффициентов условий эксплуатации определяется индивидуально для оборудования на основании опыта его эксплуатации.

Остаточный ресурс n_k (в количестве плавов) в блоке 5 с учетом корректирующего коэффициента условий эксплуатации будет определяться формулой:

$$n_k = \frac{\delta_i - \delta_{кр}}{v \cdot K_{\Sigma}}$$

где δ_i — толщина футеровки в начале i -го цикла, мм; $\delta_{кр}$ — минимально допускаемая (критическая) толщина футеровки, мм; v — средняя скорость снижения толщины футеровки высо-

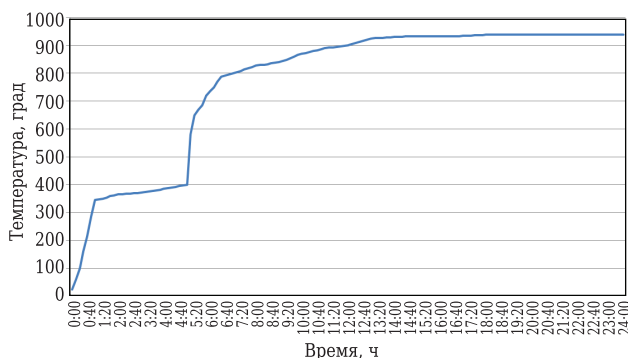


Рис. 1. График разогрева внутренней поверхности футеровки сталеразливочного ковша

котемпературного агрегата, мм/плавку; K_{Σ} — общий корректирующий коэффициент.

Общий корректирующий коэффициент рассчитывается путем умножения корректирующих коэффициентов отдельных условий эксплуатации:

$$K_{\Sigma} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5.$$

Для оценки остаточного ресурса огнеупорного слоя проведены замеры температуры на внутренней поверхности ковша при его разогреве. Таким образом, блок 1 включает следующую информацию:

- средняя продолжительность работы (рабочая кампания) сталеразливочного ковша до капитального ремонта составляет 40 плавов (циклов). При соблюдении режима эксплуатации стойкость футеровки увеличивается и составляет 42–43 плавки;

- начальная толщина рабочего слоя футеровки из периклазовых кирпичей составляет 135 мм, при этом минимально допустимая (критическая) 75 мм;

- среднее значение скорости снижения толщины футеровки высокотемпературного агрегата (без учета условий эксплуатации, влияющих на остаточный ресурс) 1,43 мм/цикл;

- начальные условия — температура по сечению футеровки одинакова и равна 20 °С;

- граничные условия: на внутренней поверхности — граничные условия 1-го рода; на внешней поверхности — граничные условия 3-го рода.

Информация блока 1 по данным об изменении температуры в процессе разогрева показана на рис. 1 в виде зависимости температуры внутренней поверхности футеровки от времени. В процессе разогрева был произведен замер температуры в зоне футеровки с наибольшей температурой (зона ядра факела при разогреве).

На основании данных об изменении температуры внутренней поверхности футеровки с помощью блока 2 производится расчет температурных полей футеровки в процессе разогрева (см. таблицу). Данные о полях температур являются исходными для блока 3 при определении температурных напряжений, возникающих при разогреве (рис. 2). Значения напряжений, полученные в блоке 3, являются исходными данными для расчета величины отклонения корректирующего коэффициента для учета температурных напряжений. Сам блок 3 содержит в себе значения корректирующих коэффициентов, зависящих от условий эксплуатации. Для учета условий эксплуатации сталеразливочных ковшей была составлена таблица на основе опыта эксплуатации при изменении условий эксплуатации в указанных диапазонах.

Для оценки остаточного ресурса огнеупорного слоя проведены замеры температуры на ее

Значение корректирующего коэффициента при величине отклонения условий эксплуатации от нормативного значения

Условия эксплуатации	Значение корректирующего коэффициента при отклонении условия эксплуатации					
	от 1,5 до 2 раза	от 2 до 2,5 раза	от 2,5 до 3 раза	от 3 до 3,5 раза	от 3,5 до 4 раз	от 4 раз и выше
Температурные напряжения при разогреве (повышение)	1,015	1,020	1,030	1,050	1,080	1,100
Условия эксплуатации	Значение корректирующего коэффициента при отклонении условия эксплуатации					
	от 0 до 2 %	от 2 до 4 %	от 4 до 6 %	от 6 до 8 %	от 8 до 10 %	от 10 до 12 %
Кислотность (основность) шлака (повышение/снижение)	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,08
Температура подогрева футеровки (снижение)	1,00	1,00	1,00	1,0025	1,005	1,0075
Температура расплава (повышение)	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06
Плотность огнеупоров (снижение)	1,01	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06

внутренней поверхности в процессе разогрева с учетом того, что процессы разогрева сталеразливочных ковшей перед сливом каждой плавки идентичны.

По найденным значениям критерия для оценки остаточного ресурса и допустимого значения критерия для оценки остаточного ресурса получаем значение отклонения условий эксплуатации по температурным напряжениям 3,6, что в соответствии с таблицей дает значение корректирующего коэффициента $K_1 = 1,08$.

Согласно данным эксплуатации, при работе сталеразливочного ковша в течение 30 циклов не зафиксировано повышение избытка основных или кислотных оксидов. Поэтому значение данного коэффициента принято равным $K_2 = 1$.

Превышение температуры подогрева ковшей зафиксировано не было ($K_3 = 1$).

Температура расплава была зафиксирована на уровне порядка 1650 °С (повышение температуры металла в установке печь-ковш) в 15 циклах. Для расчетов корректирующий коэффициент по температуре расплава принят $K_4 = 1,01$.

Изменение плотности применяемых огнеупоров было зафиксировано с отклонением до 2 %. Корректирующий коэффициент по плотности огнеупоров принят равным $K_5 = 1,01$.

Итоговый корректирующий коэффициент равен 1,1. Остаточный ресурс n_k (в количестве плавков) с учетом корректирующего коэффициента условий эксплуатации определяется формулой

$$n_k = \frac{92 - 75}{1,43 \cdot 1,1} = 10,8.$$

Полученный результат подтверждается реальной эксплуатацией сталеразливочных ковшей. Результаты эксплуатации ковша до капитального ремонта показали, что итоговое количество циклов работы ковша составило 41

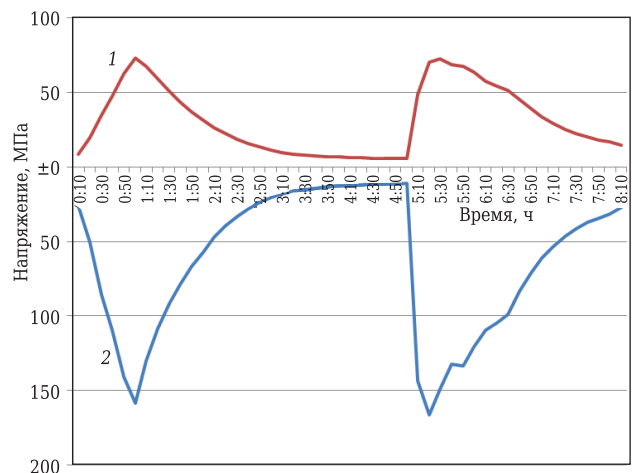


Рис. 2. Напряжения, возникающие в футеровке при разогреве: 1 — напряжения растяжения на внешней поверхности; 2 — напряжения сжатия на внутренней поверхности рабочего слоя футеровки

плавку. Рекомендательное количество после 30 плавков было равным 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предлагаемая комплексная оценка остаточного ресурса футеровки высокотемпературных агрегатов позволяет прогнозировать выведение оборудования в ремонт по значению остаточного ресурса работы огнеупорных материалов. Комплексная оценка опирается на статистические данные о работе высокотемпературных агрегатов и данные технологических замеров параметров в процессе эксплуатации.

Адаптация подобной оценки остаточного ресурса для футеровки 25-т сталеразливочных ковшей позволяет говорить о возможности ее применения для определения остаточного ресурса огнеупорной защиты достаточно широкого класса теплотехнологических установок.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № AP09561854).

Библиографический список

1. **Aminov, R. Z.** Optimization of the operating conditions of gas-turbine power stations considering the effect of equipment deterioration / R. Z. Aminov, A. I. Kozhevnikov // Therm. Eng. — 2017. — Vol. 64. — P. 715–722. <https://doi.org/10.1134/S0040601517100019>.
2. **Smirnov, A. N.** Rotary furnace for comparative evaluation of heating unit refractory object erosion resistance / A. N. Smirnov, G. G. Nemsadze, K. N. Sharandin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 59, № 2. — P. 227–230. doi: 10.1007/s11148-018-0211-7.
3. **Смирнов, А. Н.** Роторная печь для сравнительной оценки эрозионной стойкости огнеупорных изделий тепловых агрегатов / А. Н. Смирнов, Г. Г. Немсадзе, К. Н. Шарандин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2018. — № 4. — С. 145–148. doi: 10.17073/1683-4518-2018-4-145-148.
4. **Okrajni, J.** Thermo-mechanical fatigue conditions of power plant components / J. Okrajni // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. — 2009. — Vol. 33, № 1. — P. 53–61.
5. **Gordon, Y.** Diagnostics of blast-furnace linings / Y. Gordon, A. Sadri, K. Mironov, N. Spirin // Steel in Translation. — 2017. — Vol. 47. — P. 517–522. doi: 10.3103/S0967091217080058.
6. **Ge, Y.** A novel approach for measuring the thickness of refractory of metallurgical vessels / Y. Ge, Y. Li, H. Wei, H. Nie, W. Ding, Y. Cao, Y. Yu // Materials. — 2020. — Vol. 13. — Article № 5645. doi: 10.3390/ma13245645.
7. **Jiao, K.** Analysis of blast furnace hearth sidewall erosion and protective layer formation / K. Jiao, J. Zhang, Z. Liu, C. Chen, Y. Liu // ISIJ International. — 2016. — Vol. 56. — P. 1956–1963. doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2016-168.
8. **Volkov, M.** Existing models residual life assessment of structures and their comparative analysis / M. Volkov, A. Kibkalo, A. Vodolagina, V. Murgul // Procedia Engineering. — 2016. — Vol. 165. — P. 1801–1805. doi: 10.1016/j.proeng.2016.11.925.
9. **Данюшевский, И. А.** Об оценке прочности и ресурса энергооборудования с позиций современных воз-

можностей / И. А. Данюшевский, Е. В. Георгиевская, С. Н. Гаврилов, Л. Д. Власова // Надежность и безопасность энергетики. — 2017. — № 10 (3). — С. 237–242. doi: 10.24223/1999-5555-2017-10-3-237-242.

9. **Pérez, I.** Post-mortem study of magnesite-chromite refractory used in a submerged arc furnace in the copper-making process / I. Pérez, I. Moreno-Ventas, R. Parra, G. Ríos // JOM. — 2018. — Vol. 70. — P. 2435–2442. doi: 10.1007/s11837-018-3090-y.

10. **Nikiforov, A. S.** Investigation of the dependence of refractory thermal conductivity on impregnation with a corrosive medium / A. S. Nikiforov, E. V. Prikhod'ko, A. K. Kinzhibekova, A. E. Karmanov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 60. — P. 463–467. doi: 10.1007/s11148-020-00386-3.

Никифоров, А. С. Исследование зависимости теплопроводности огнеупоров от их пропитки агрессивной средой / А. С. Никифоров, Е. В. Приходько, А. К. Кинжибекова, А. Е. Карманов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 9. — С. 50–54. doi: 10.17073/1683-4518-2019-9-50-54.

11. **Горюнов, О. В.** Расчетно-экспериментальное обоснование вибропрочности трубопроводов АЭС на основе квазистатического подхода / О. В. Горюнов, С. В. Словоцов // Надежность и безопасность энергетики. — 2017. — № 10 (4). — С. 304–309. doi: 10.24223/1999-5555-2017-10-4-304-309.

12. **Kondruevich, A. A.** Effect of operational factors on steel-teeming ladle lining working layer life / A. A. Kondruevich, D. V. Ryabyi // Refract Ind Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 3. — P. 469–474. doi: 10.1007/s11148-018-0129-0.

Кондрюевич, А. А. Влияние эксплуатационных факторов на стойкость рабочего слоя футеровки сталеразливочных ковшей / А. А. Кондрюевич, Д. В. Рыбый // Новые огнеупоры. — 2017. — № 9. — С. 3–9. doi: 10.17073/1683-4518-2017-9-3-9.

13. **Арутюнов, В. А.** Математическое моделирование тепловой работы промышленных печей / В. А. Арутюнов, В. В. Бухмиров, С. А. Крупеников. — М.: Металлургия, 1990. — 239 с.

14. **Griffith, A. A.** The phenomenon of rupture and flow solids / A. A. Griffith // Phil. Trans. Roy. Soc. — 1920. — Vol. A221, № 4. — P. 163–198. ■

Получено 07.06.21

© А. С. Никифоров, Е. В. Приходько, А. К. Кинжибекова, А. Е. Карманов, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Metal + Metallurgy China (M+M China) 2022 —
международная выставка металлургического,
литейного и металлообрабатывающего оборудования

METAL + METALLURGY CHINA

18–21 мая 2022 г.

Китай, Шанхай, Shanghai New
International Expo Centre (SNIEC)

www.mm-china.com/en/

Д. т. н. С. Я. Давыдов¹ (✉), д. х. н. Р. А. Апакашев¹,
д. г.-м. н. В. А. Перепелицын², С. А. Федоров^{1, 3}

¹ ФГБОУ ВО «Уральский государственный горный университет»,
Екатеринбург, Россия

² ООО НПО «ВостИО-Урал», Екатеринбург, пос. Шабровский, Россия

³ ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

УДК 669.054.82:502/504

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННЫХ ПЫЛЕОБРАЗНЫХ ОТХОДОВ ИЗ ПЛАВЛЕННЫХ СИЛИКАТНО-ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ПРОДУКТОВ

Указаны классы опасности и предельно допустимые концентрации (ПДК) аэрозолей в воздухе рабочей зоны. Приведены результаты ситового анализа пылеобразного материала ППГ-30П, а также распределение его зерен по классам крупности и химический состав с ПДК для почв. Рассмотрены возможные направления утилизации пылеобразного материала, предложено транспортное средство для его сбора.

Ключевые слова: пылеобразные продукты плавленные глиноземистые, пылеобразный материал, ситовый анализ, предельно допустимая концентрация (ПДК), транспортное средство для сбора пылеобразного материала.

Сбор, сортировка и кратковременное хранение сырья огнеупорных материалов должны производиться в специально отведенных местах, исключающих загрязнение почвы и атмосферного воздуха (Положение «Охрана труда при складировании материалов» <https://studfiles.net/preview/5154393/>). Для получения и хранения продукта плавленного глиноземистого (ППГ-30П) производственная площадка выполнена в виде открытого склада сыпучих материалов. При этом поверхность открытой производственной площадки покрыта слоем пылеобразных частиц полуфабриката, выпускаемого НПО «ВостИО-Урал».

Присутствие в воздухе пылеобразного материала техногенного происхождения — профессиональная вредность, которая может вызывать пневмокониозы, занимающие первое место в мире среди профессиональных заболеваний. Опасность легочных заболеваний возрастает с увеличением содержания в пылеобразном материале свободного SiO_2 ; ППГ-30П в пылеобразном состоянии обладают выраженным фиброгенным действием. Присутствующие в них оксиды находятся в виде разных минеральных соединений сложного состава. Ниже приведе-

ны предельно допустимые концентрации (ПДК) аэрозолей 4-го класса опасности в воздухе рабочей зоны [1, 2]:

- ПДК среднесменная пылеобразного ППГ-30П по признаку Al_2O_3 (в пересчете на алюминий) 6 мг/м³;
- ПДК среднесменная соединений Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 (SiO_2 до 15 %, Fe_2O_3 до 10 %) 6 мг/м³;
- ПДК MgO максимально разовая 4 мг/м³.

Пылеобразный материал ППГ-30П представлен мелко- и среднезернистым порошком темно-серого цвета, в котором преобладают зерна размерами 0,1–0,5 мм (рис. 1). Ситовый анализ показал значительное количество в порошке мелкой и тонкой фракций (шлама с размерами зерен преимущественно менее 10 мкм), суммарное количество которых составляет 33,61 мас. %.

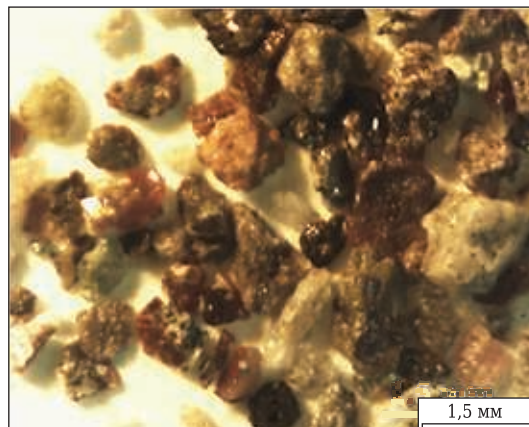


Рис. 1. Проба ППГ-30П (плавленные высокоглиноземистые техногенные отходы) под оптическим микроскопом



С. Я. Давыдов
E-mail: davidovtrans@mail.ru

Фракции шлама +0,01–0,08 и +0,16–0,315 мм достаточно легко разносятся ветром и увеличивают количество пылеобразных материалов в воздухе рабочей зоны и прилегающих территорий.

Варианты использования любых техногенных образований, и в частности отходов плавленного глиноземистого производства, должны основываться на анализе возможного влияния на окружающую среду, и в том числе на почву. Для этого в настоящей работе проведено сравнение химического состава ППГ-30П с ПДК для почв [3]. Распределение зерен материала ППГ-30П по классам крупности приведено ниже:

Фракция, мм	Доля, мас. %
+1.....	1,19
+0,5–1.....	27,3
+0,315–0,5.....	15,4
+0,16–0,315.....	22,5
+0,08–0,16.....	9,34
+0,01–0,08.....	1,07
Шлам (микродисперсная фракция).....	23,2

Результаты исследования минерального состава материала ППГ-30П показали, что хром находится в форме хромита $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ и хромсодержащей шпинели $\text{Mg}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$. В минералах шестивалентный хром отсутствует; минералы довольно устойчивы к воздействию кислот, щелочей и в высоких температур. В связи с

Таблица 1. Химический состав пробы ППГ-30П

Компонент	Содержание компонента, мас. %	
	анализ 1	анализ 2
SiO_2	14,87	14,78
Al_2O_3	36,50	36,61
TiO_2	2,85	3,00
Fe_2O_3	1,49	1,90
FeO	2,00	2,00
MgO	16,14	16,18
CaO	16,31	16,84
K_2O	<0,01	<0,01
Na_2O	1,15	1,09
Cr_2O_3	5,76	5,90

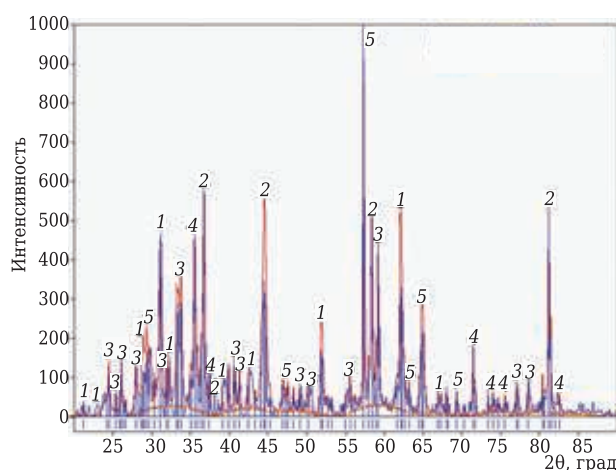


Рис. 2. Дифрактограмма пробы ППГ-30П: 1 — окерманит; 2 — шпинель; 3 — волластонит; 4 — хромшпинелид; 5 — кальцит

этим в природных условиях растворения в воде и выноса хрома происходить не будет. С точки зрения воздействия на окружающую среду (по вещественному составу) пылеобразный материал является безопасным (4-й класс опасности).

Химический состав ППГ-30П исследовали с применением атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectroflame Modula S, минеральный состав — с применением рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD 7000C (Cu K_α -излучение, длина волны 1,541874 Å), а также оптического микроскопа Axio Image и растрового электронного микроскопа SNE4500M, оснащенного энергодисперсионной приставкой XFlash Detector 630M. Долю каждой фазы определяли с помощью программы Crystal Impact Match.

В химическом составе материала преобладают Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2 (табл. 1), суммарное количество оксидов составляет 84 мас. %. Отмечается повышенное содержание в пробе хрома (до 5,90 мас. %) и титана (до 3,00 мас. %).

Результаты исследования минерального состава пробы ППГ-30П приведены ниже:

Минерал	Содержание, мас. %
Окерманит $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Si}_2\text{O}_7$	39,1
Шпинель MgAl_2O_4	21,7
Волластонит CaSiO_3	14,0
Хромшпинелид $\text{Mg}(\text{Cr, Fe, Al})_2\text{O}_4$	13,9
Кальцит CaCO_3	11,3
Феррохром (Cr, Fe).....	Единичные зерна

Дифрактограмма исследуемого материала показана на рис. 2. По результатам минералогопетрографического исследования установлено, что ППГ-30П соответствует смеси доменного и алюминотермического шлаков ферросплавного производства. Шпинель имеет красный и розовый цвет (рис. 3) за счет содержания в ней хрома (не более 1 мас. %) и включает также примеси кальцита (не более 1,4 мас. %). Данный минерал представлен октаэдрическими кристаллами и их обломками, размер которых варьируется от 50 до 800 мкм. В шпинели наблюдаются ка-

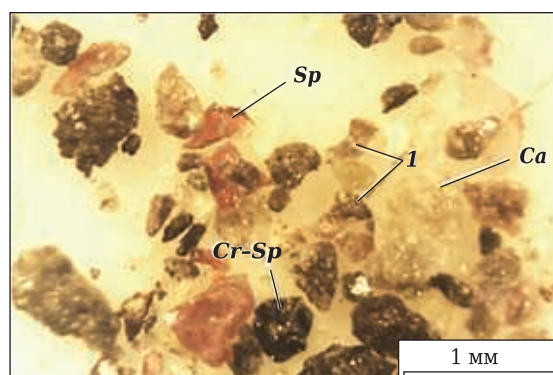


Рис. 3. Основные минералы пробы ППГ-30П под оптическим микроскопом: Sp — шпинель; Cr-Sp — хромшпинелид; Ca — кальцит; 1 — окерманит

плевидные и сферические включения, предположительно феррохрома (рис. 4), окисленного с поверхности и содержащего небольшие примеси кобальта (до 1–2 мас. %). Эти включения, вероятно, могут быть магнетитом и другими оксидами железа, так как формы выделения (капли) не соответствуют указанным минералам, а количество кислорода в них крайне мало.

Результаты проведенного исследования минерального состава пробы ППГ-30П показали, что весь хром находится в трехвалентном состоянии (Cr^{3+}) в шпинели, хромшпинелиде и в феррохроме. Шпинель и хромшпинелид довольно устойчивы к воздействию кислот, щелочей и высоких температур, поэтому в природных условиях выноса хрома не происходит. В отличие от химически инертных минералов группы шпинели феррохром менее устойчив, чем шпинели, однако в природных условиях практически не окисляется и его количество в исследуемом материале крайне мало. Содержание других токсичных элементов в пробе ППГ-30П низкое и не превышает установленные нормы ПДК. Результаты химического анализа также показали отсутствие шестивалентного хрома.

Таким образом, с точки зрения воздействия на окружающую среду (по вещественному составу) исследуемый материал является безопасным. Однако высокий процент тонкой фракции указывает на то, что этот материал может легко разноситься ветром, засоряя тем самым окружающий почвенный покров вокруг отвалов. Поэтому вопрос утилизации этого техногенного материала весьма актуален.

По своим характеристикам ППГ-30П можно использовать в цементной промышленности в качестве корректирующей добавки [4]. Преимущественно используют гранулированный доменный шлак, регламентированный ГОСТ 3476–74 [5]. Стандартами и предприятиями — производителями цемента установлены нормативы по химическому составу корректирующей добавки и критериям ее качества. Используют четыре критерия, два из которых отражены в стандартах: модуль основности, модуль активности, коэффициент основности по ГОСТ 31108–2016 [6] и коэффициент качества по ГОСТ 3476–74. Модуль основности указывает на устойчивость материала к известковому распаду. Модуль актив-

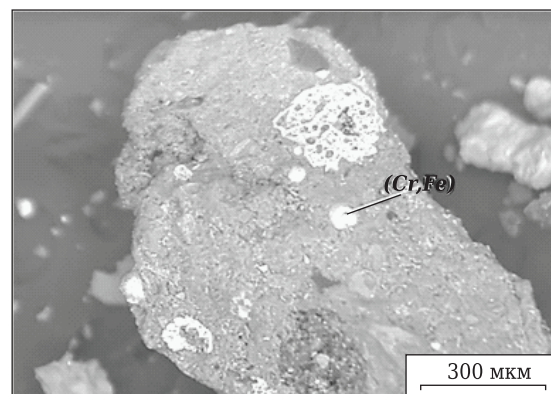


Рис. 4. Каплевидные включения феррохрома (Cr , Fe) в зернистом агрегате (в составе преобладает шпинель). Проба ППГ-30П. Снимок сделан в режиме BSE на растровом электронном микроскопе

ности характеризует скорость затвердевания материала в измельченном состоянии при взаимодействии с водой: чем выше модуль, тем быстрее материал затвердевает. Для оценки этой активности введен критерий качества по ГОСТ 3476–74, по которому выделены три сорта материала для корректирующей добавки (используют для доменного шлака). Коэффициент качества по ГОСТ 31108–2016 определяет основность материала, который для любого сорта должен быть больше 1. Рассчитанные показатели ППГ-30П приведены в табл. 2 [6].

Из табл. 2 следует, что исследуемый пылеобразный материал отвечает всем критериям качества для применения его в качестве корректирующей добавки цемента. Однако значительное содержание хрома в материале негативно будет сказываться на цементе: при содержании Cr_2O_3 более 0,3 мас. % будет снижаться прочность цемента [6]. Для удаления хрома необходимо использовать дехроматоры. Присутствие Cr_2O_3 и TiO_2 не исключает утилизацию пыли для производства цветных металлов.

Содержание MgO также превышает допустимые нормы (до 3 мас. %) [6], так как он присутствует часто в форме периклаза, который способен гидратироваться и увеличиваться в объеме, разрушая затвердевший цемент. В ППГ-30П основная доля MgO (>10 мас. %) находится в составе шпинели, которая не подвергается ги-

Таблица 2. Критерии качества, рассчитанные для ППГ-30П

Критерий	Расчетная формула	Показатель	
		расчетный	по стандарту
Модуль основности	$M_o = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$	0,64	Не норм.
Модуль активности	$M_a = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$	2,46	» »
Качество по ГОСТ 31108–2016	$K = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$	2,21	Не менее 1,00
Качество по ГОСТ 3476–74	$K = \frac{\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2}$	3,90	Не менее 1,20

дратации и, соответственно, не будет оказывать негативное влияние на цемент. Для разработки рециклинга пыли в цементном производстве необходимо целевое исследование.

Высокое содержание оксидов хрома и титана (в сумме до 9,0 мас. %) позволяет предположить возможность использования пылеобразного материала в качестве модифицирующей добавки при производстве каменного литья, ситаллов, цветного стекла и других силикатных материалов. При этом функциональная роль дисперсных частиц хромита и рутила (TiO_2) в пылеобразном материале заключается в образовании центров кристаллизации как в силикатных расплавах при охлаждении (хромит), так и при обжиге (рутил) стекол в твердом состоянии при производстве петругических (камнелитых) изделий и ситаллов соответственно. В петругии необходимо введение в шихту до 3,0 мас. % хромита [7, 8].

Проблема сбора пылеобразного материала на промплощадках является весьма актуальной

с точки зрения производительности работ по обработке породы, а также соблюдения санитарных норм, ограничивающих ПДК вредных газов и аэрозоля. Наибольшим фиброгенным действием обладают пылеобразные частицы, содержащие свободный SiO_2 . Для здоровья работающих весьма опасны пылеобразные частицы кварца, кристаллита и тридимита, содержащие более 90 % свободного SiO_2 , которые образуются при производстве стекла и динасовых изделий [9]. Следует отметить, что в изученной смеси доменного и ферросплавного шлака кварц и свободный кремнезем отсутствуют.

Важной задачей является также расширение области использования транспортного средства для сбора пылеобразного материала, являющегося добавочным ценным сырьем для промышленных предприятий, с поверхности грунта. Это позволяет экономить энергетические затраты на производство пылеобразного материала, утилизируя его уже в готовом виде. Схема транспортного средства для сбора пылеобразных материалов показана на рис. 5 [10].

С помощью нагнетателя 1 воздуха создают расчетное избыточное давление в патрубке 2. Потоками сжатого воздуха из сопел патрубков 2 происходит ворошение, выбивание и подъем пылеобразных сыпучих материалов из неровной почвенной поверхности 3. Поднятые сыпучие материалы засасываются потоками воздуха в щелевую полость 4 закольцованного желоба 5 между параллельными пластинами 6 и 7. При этом чем больше скорость воздушного потока, тем значительнее производимая им работа: при скорости 4,4–6,7 м/с переносится пылеобразный материал, при скорости 9,3–15,5 м/с — песок, при скорости 18,9 м/с — гравий. При скорости 22,6–58,6 м/с могут передвигаться и переноситься мелкие камешки и галька.

Криволинейными направляющими 8 поток материаловоздушной смеси в закрученном состоянии подается через кольцевой зазор 9 и через перепускные трубопроводы 10 в загрузочный контейнер 11.

Таким образом, использование предлагаемого транспортного средства позволяет увеличить производительность собираемой материаловоздушной смеси за счет увеличения суммарной площади проходного сечения и снижения аэродинамических потерь на тангенциально установленные криволинейные направляющие закольцованного желоба при его неизменных габаритах.

Библиографический список

1. Продукт плавный глиноземистый. Технические условия ТУ 23.20.13-005-73623358-2021. ООО «Ключевский завод ферросплавов», 2021. — 6 с.
2. Продукт плавный глиноземистый ППГ-50, ППГ-60, ППГ-70. Технические условия ТУ ВУ 691918593.002-2019. http://tsplav.by/img/gallery/tu_ppg.pdf.

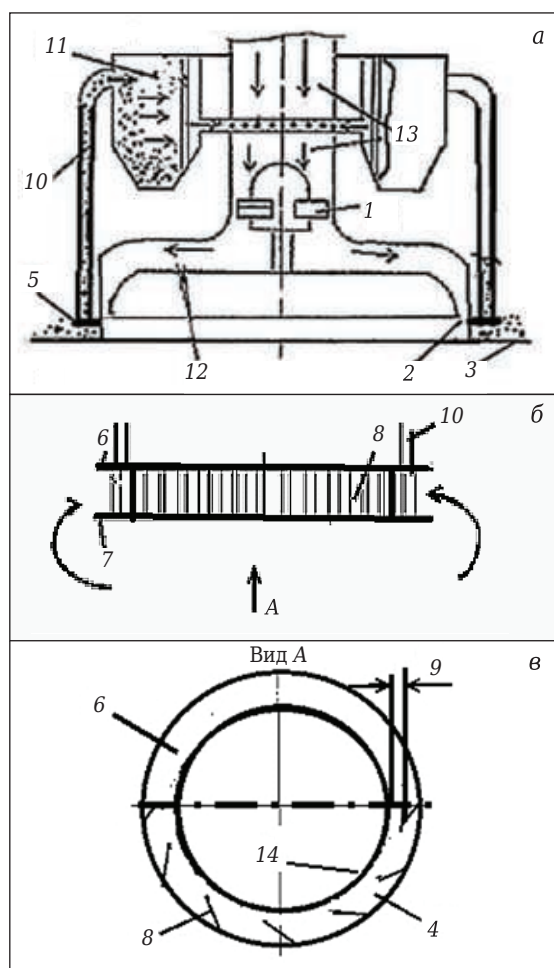


Рис. 5. Схемы транспортного средства для сбора пылеобразных сыпучих материалов (а) и закольцованного желоба 5 (б, в): 12 — корпус; 13 — воздухозаборник; 14 — стенка закольцованного желоба 5; остальные обозначения — в тексте

3. ГН 2.1.7.2041–06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах. — М. : Роспотребнадзор, 2006. — 15 с.

4. Производство цемента. — М. : Бюро НДТ, 2015. — 293 с.

5. **ГОСТ 3476–74.** Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цемента. — М. : Изд-во стандартов, 1988. — 6 с.

6. **ГОСТ 31108–2016.** Цементы общестроительные. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2019. — 14 с.

7. **Липовский, И. Е.** Основы петрургии / И. Е. Липовский, В. А. Дорофеев. — М. : Металлургия, 1972. — 320 с.

8. **Перепелицын, В. А.** Ферросплавные алюминотермические шлаки / В. А. Перепелицын, В. М. Рывин,

Ч. И. Гильварг [и др.]. — Екатеринбург : Уральский рабочий, 2014. — 368 с.

9. **Давыдов, С. Я.** Пылеобразование и решения по пылеулавливанию при обработке полезных ископаемых / С. Я. Давыдов, С. В. Белов, Т. Н. Черемисина // Новые огнеупоры. — 2016. — № 5. — С. 14–18.

10. **Пат. 2764301 Российская Федерация.** Транспортное средство для подборки пылеобразных сыпучих материалов / Давыдов С. Я., Апакашев Р. А. — № 2021120488 ; заявл. 13.07.2021 ; опубл. 17.01.2022, Бюл. № 2. ■

Получено 08.11.21

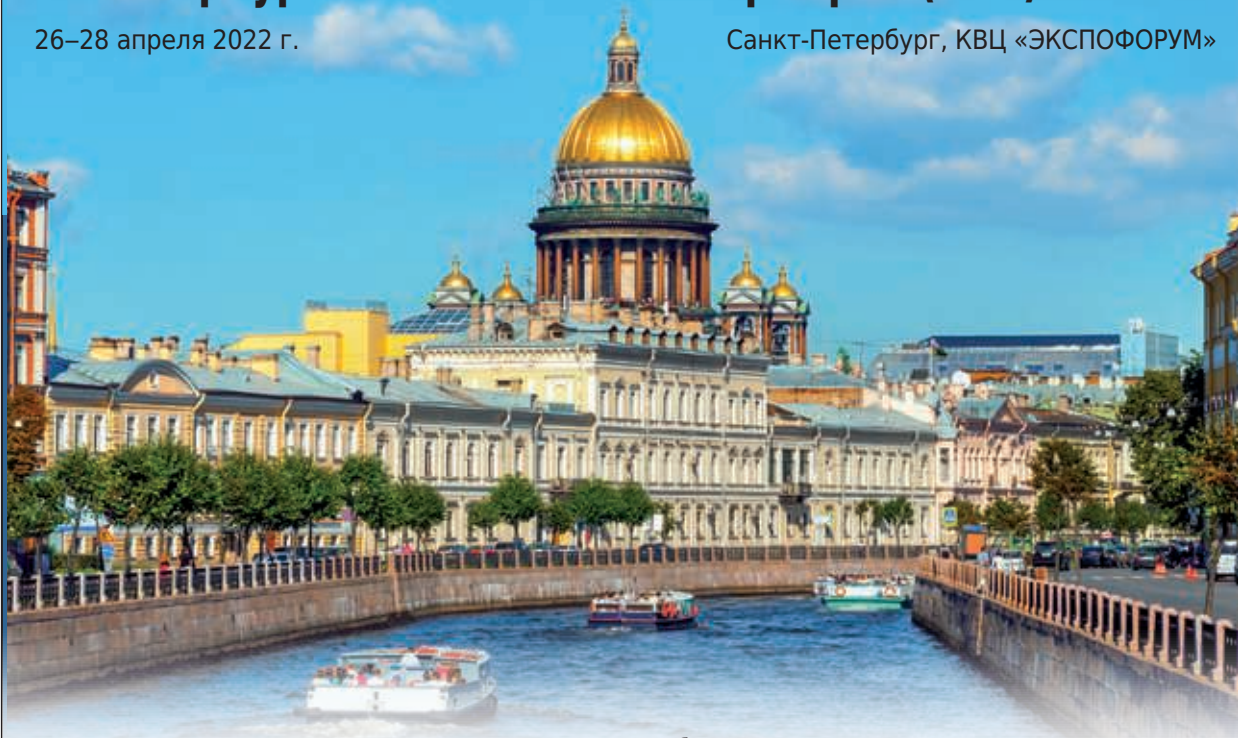
© С. Я. Давыдов, Р. А. Апакашев,
В. А. Перепелицын, С. А. Федоров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Петербургская техническая ярмарка (ПТЯ) 2022

26–28 апреля 2022 г.

Санкт-Петербург, КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»



В 2022 году в рамках ПТЯ традиционно будет организована актуальная для современной промышленности деловая программа, которая включает Санкт-Петербургский промышленный конгресс, на котором специалисты обсудят новые проекты, технологии, существующие проблемы и перспективы развития отрасли, а также международный конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», призванный стимулировать деятельность предприятий в области инновационных технологий.

Разделы выставки:

- Металлургия, литейное дело
- Крепеж, метизы, инструмент
- Обработка металлов, машиностроение
- Пластмассы, полимеры, композиты, РТИ
- Охрана труда и средства индивидуальной защиты

ptfair.ru

2022



**ПОЛУЧИТЕ
ПРОФЕССИОНАЛЬНУЮ
ИНФОРМАЦИЮ!**

**Подписаться на журнал
можно в издательстве
(с любого месяца)**

- Цена одного номера журнала без учета пересылки 1050 руб.
- Заявку на подписку отправлять по e-mail: ognemet@misis.ru

Адрес издательства:
119991, Москва,
Ленинский проспект,
д.4 (п/я 217)
Телефоны:
(495) 955-01-82,
(495) 955-01-83

**Подписку можно также оформить
через агентство ООО «Урал-Пресс»:**
тел. (495) 961-23-62, 789-86-36(37)

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

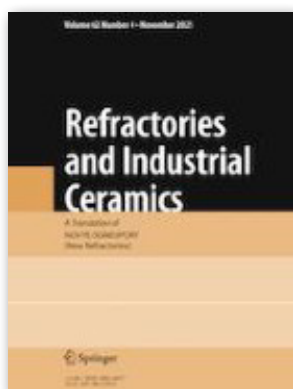
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. Страницы должны быть пронумерованы. При наборе текста между словами должен быть 1 пробел. Рекомендованное максимальное число страниц рукописи (A4) — 15. Формулы, оформляемые отдельной строкой, должны набираться с использованием редактора формул (Equation). Библиографический список следует оформлять по ГОСТ Р 7.0.100–2018. Старый ГОСТ 7.1–2003 продолжает действовать на территории СНГ (но не в РФ). Использование в библиографическом списке DOI обязательно. Рисунки должны быть четкими, упрощенными и не загроможденными надписями. На графики желательно не наносить масштабную сетку (за исключением номограмм).
- В статье должны быть указаны ученая степень и место работы каждого автора. Кроме того, следует указать контактное лицо, с кем можно согласовывать статью и вести переписку. E-mail контактного лица будет указан в опубликованной статье. Все материалы редакция просит предоставлять в электронном виде.
- Рекомендовано оформление изображений в виде отдельных файлов формата TIF (цветные и тоновые — 300 dpi, штриховые — 600 dpi), JPEG, а также PDF. Изображения (за исключением диаграмм Excel), внедренные в файлы формата DOC, оригиналами являться не могут, так как они часто не обеспечивают стандартного качества полиграфического исполнения. Также в файлах формата DOC при чтении в разных текстовых редакторах часто случаются серьезные искажения штриховых изображений. Автор должен понимать, что ответственность за такие ошибки редакция нести не может из-за отсутствия правильного оригинала. Если прислать изображения отдельно возможности нет, редакция настоятельно рекомендует присылать текст статьи (с рисунками) в двух форматах: DOC и PDF.
- Представляя рукопись в редакцию, авторы передают издательское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отпечаток своей статьи в формате PDF, который высылается первому автору или любому другому (по указанию авторов). Направление в редакцию работ, опубликованных или посланных для напечатания в редакции других журналов, не допускается.
- Статья от зарубежных авторов, вначале отдается на рецензирование, редактируется, переводится на русский язык и публикуется в журнале «Новые огнеупоры». Затем отправляется на публикацию в журнал «Refractories and Industrial Ceramics». Таким образом, конечный вариант статьи, опубликованной в журнале «Refractories and Industrial Ceramics», может немного отличаться от первоначального, присланного авторами.

RULES OF DRAWING UP OF ARTICLES

- It is necessary to state in the article the aim of the research work, to cite factual data, to give their analysis and conclusions. The text of the article should be supplemented with a short abstract and key words. To make out the manuscript, use the 12th font size in 1.5 intervals. Pages must be numbered. There should be only one space between words in the text. The recommended maximum number of pages of the manuscript (A4) is 15. Formulas formed by an individual line should be typed using the Equation Editor. Please use the DOI number in the bibliographic list. Don't make references to sources which are difficult of access. Figures should be distinct, simplified and not overloaded with inscriptions. It is desirable not to scribe a graticule on the diagrams (with the exceptions of nomograms).
- Scientific degree and place of work of each author should be given in the article. In addition, you should indicate the contact person with whom you can coordinate the article and conduct correspondence. The e-mail of the contact person will be indicated in the published article. All the materials of the articles are required to be present to the editorial board in electronic form.
- It is required to draw up the images only in the form of separate files in format TIF (tone images — 300 dpi, stroke images — 600 dpi), JPEG and PDF. Images (with the exception of Excel diagrams), introduced into files of format DOC are not accepted as originals because they don't ensure the required standard polygraphic quality. Also, when reading in different text editors in DOC files, there are often serious distortions of bargain images. The author must understand that for such mistakes, the editors cannot be responsible due to the lack of the right original. If the author does not have the ability to send images separately, the edition strongly recommends sending the text of the article (with figures) in two formats: DOC and PDF.
- Providing the article to Editorial office the authors thereby convey the copyright of publication to the publisher. The authors get either one copy of the article in format PDF. It not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

ВНИМАНИЕ!



Просьба:

- название статьи, реферат и ключевые слова дополнительно указывать на английском языке
- в библиографическом списке статей, опубликованных в журнале «Новые огнеупоры», перед русской версией дополнительно приводить библиографическое описание статьи в английской версии из журнала «Refractories and Industrial Ceramics» (информационно-издательский консорциум «Springer»), если она была в нем опубликована.

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

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

Редакция

Уважаемые авторы!

Некоторое время назад «Springer» информировал редакцию нашего журнала о проблеме с самоцитированием в некоторых журналах, опубликованных в 2020 г.

■ Напоминаем, что самоцитирование является одним из важнейших показателей, который принимает во внимание компания «CLARIVATE», владеющая базами данных Web of Science, в оценке журналов. Оптимально, чтобы этот показатель не превышал 20 %.

■ При этом под самоцитированием понимается не только цитирование автором своей статьи или статьи, которую он написал в соавторстве с другими учеными, но и статьи, публикуемые в журнале и имеющие ссылки на другие статьи, напечатанные в этом же журнале.

■ «CLARIVATE» проводит жесткую политику в отношении журналов. Высокий процент самоцитирования может стать причиной того, что «CLARIVATE» решит понизить статус журнала. Это означает, что его переведут из разряда тех, для которых импакт-фактор рассчитывают и он публикуется, в разряд тех, за которыми просто наблюдают в ожидании, когда показатели журнала будут соответствовать требованиям «CLARIVATE».

Dear authors!

Some time ago, Springer informed the editorial board of our magazine about the problem with self-citation in some journals published in 2020.

■ Please be reminded that self-quoting is one of the most important indicators, which takes into attention «CLARIVATE», which owns Web of Science databases, in evaluation magazines. It is optimal that this indicator did not exceed 20 %.

■ At the same time, under self-citation understands not only quoting the author of his article or article, which he co-wrote with by other scientists, but also articles published in a journal and linked to other articles published in the same magazine.

■ «CLARIVATE» pursues a tough policy in regarding magazines. High percent self-citation can cause that «CLARIVATE» decides to downgrade magazine. This means that he will be transferred from category of those for which the impact factor calculated and it is published, in the category of those who are just being watched waiting for log metrics will meet the requirements «CLARIVATE».



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

- Список ресурсов

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

- Политика в отношении исследовательских данных

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

Общие репозитории, такие как figshare и Dryad, также могут быть использованы.

Массивы данных, которым репозитории присваивают DOI (идентификаторы цифровых объектов), могут приводиться в списках цитируемых источников. Ссылки на данные должны включать минимум информации, рекомендованной DataCite: авторы, название, издатель (название репозитория), идентификатор.

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

«Springer Nature» предоставляет службу поддержки в отношении исследовательских данных для редакторов и авторов (researchdata@springernature.com).

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

• List of Repositories

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

• Research Data Policy

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

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

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

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

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

ABSTRACTS

UDC 669.162.221.2

Influence of the design of purge furnace for the bottom blowing of the metal in the ICC stationary buckets to increase its efficiency

Kochergina L. R., Shevchenko S. V., Sarychev B. A. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 3–6.

The article presents information on different structural types of refractory products used to purge metal in steel-based buckets and key factors affecting efficiency. The influence of basic refractory materials and the quality of their manufacturing on the technological performance of the products under consideration is estimated. According to the results of permanent monitoring of the efficiency of metal injection, the structural types of argon-conducting nodes are defined, the most relevant requirements of the technological process of cleaning steel in Steel-descending Farmers of the OCS PJSC MMK. Ill. 4. Ref. 3. Tab. 1.

Key words: embossed metal processing, steel crash, bottom blowing argon, heat-resistant ceramics, slots and capillary holes, purge channels, check valve.

UDC 666.3.022.1:546.831.4

Prospective refractory materials for smelting and sintering alloys based on titanium and other transition metals. Part I. Calcium zirconate synthesis for ceramic products

Krasniy B. L., Ikonnikov K. I., Galganova A. L., Rodimov O. I. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 7–11.

Information about calcium zirconate is presented, the areas of its use and methods of obtaining are considered. It has been established that the most simple and cost effective is the solid-phase synthesis of calcium carbonate and zirconium dioxide. The heat treatment of the mixture of the initial powders at different temperatures was carried out. It has been established that for completeness of the synthesis is enough 1300 °C for 4 hours. The resulting powder has activity to sintering and suitable for the manufacture of technical ceramics and refractories, including for smelting and sintering materials from titanium and titanium alloys. Ill. 5. Ref. 46. Tab. 2.

Key words: calcium zirconate, titanium alloys, solid-phase synthesis.

UDC 666.3:538.94]:523.9-7

Low temperature nanostructured ceramics on the basis of the Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O system received by solar technology

Gulamova D. D., Jalilov D., Eshonkulov E., Bobokulov S., Gulamov T. I., Saidov R. M., Bakhronov H. N. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 12–17.

The relevance of the development of «melt» technologies for obtaining highly textured superconducting bulk ceramics is presented. The fundamentals of the P. J. McGinn melt method based on slow melt cooling while maintaining a flat crystallization front and energy-saving technology (Solar Fast Alloys Quenching-T) based on gradient conditions of melting and quenching of the melt are compared. The results of studying the microstructure, phase composition of precursors and superconducting ceramics with nominal

compositions $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 9, 20$) are presented. It has been determined that the resistance of homophase ceramics in the temperature range 80–320 K is 0,004–0,007 Ohm. Ill. 7. Ref. 19.

Key words: melt technology, Large solar oven, solar energy, superconducting ceramics $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n = 9, 20$), microstructure, phase composition.

UDC 666.3:546.281'171].004.12

Investigation of the phase composition and analysis of the properties of sintered and hot-pressed materials based on silicon nitride

Perevislov S. N. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 18–26.

Methods for the synthesis of silicon nitride and the characteristics of the initial powders are studied in this work. The main methods for obtaining materials based on silicon nitride are described. Dense materials based on silicon nitride have been obtained by liquid-phase sintering and hot pressing. As a sintering additive used 3–10 wt. % yttrium aluminum garnet (for hot-pressed materials) and 5–20 wt. % yttrium aluminum garnet (for sintered materials). The mechanical properties (modulus of elasticity, bending strength, critical stress intensity factor, Vickers hardness) of sintered and hot-pressed materials have been studied. The maximum properties are obtained for a sintered material containing 15 wt. % oxides and hot-pressed material, containing 10 wt. % oxides. Ill. 5. Ref. 46. Tab. 3.

Key words: silicon nitride, liquid-phase sintering, hot pressing, yttrium aluminum garnet (YAG), sialon, mechanical properties.

UDC 666.3:514.51].017:66.046.4

Factors influencing sintering and phase changes during heat treatment of quartz ceramics

Chernyshev I. A., Maslova E. V., Kharitonov D. V., Anashkina A. A. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 27–31.

General information about the influence of various factors on the crystallization of products from quartz ceramics during their heat treatment. An assumption was made about the formation of silica gel during oven drying of blanks and its effect on heat treatment and the quality of the final product. Ill. 3. Ref. 13.

Key words: quartz ceramics, cristobalite, silicic acid sol, silica gel, gaseous medium.

UDC 666.762.85:66.02:62-9

High-temperature propagate compounds of ceramomatic composite materials reinforced with carbon fibers, with similar and other carbon-containing materials

Kulik V. I., Nilov A. S., Bogachev E. A. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 32–44.

An analysis of the use of soldering, reaction and gas-phase binding methods and gluing to obtain high-temperature suprame compounds of carbide-ceramic ceramomatic composite materials (CMCM) with similar materials, as well as carbon-carbon materials (CCM) and graphite is

carried out. The main problems with the compounds of CMCM with carbon-containing materials associated with the poor wettability of the CMCM melt melts, a significant difference between TCRC kmk and soldering, with the formation of substances with high hardness and fragility in the connecting layer. An analysis of the practical experience of applying soldering methods, reaction and gas-phase binding, gluing for the C₄/SiC connection with various carbon-containing materials. The most typical compositions of solders and adhesives, technological modes of the compound processes are considered. It is shown that these technologies make it possible to create reliable and durable compounds of parts from kmk and various types of carbon-containing materials. Ill. 7. Ref. 61. Tab. 1.

Key words: diffinal connections, soldering, diffusion compound, reaction binding, solders, heat-resistant adhesives, ceramomatic composites, carbiderement matrix, carbon-containing materials.

UDC 546.865-31:544.6.018.462.42-16]:621.352.6

Bulk solid state polyantimonic acid based proton conducting membranes

Kurapova O. Yu., Zaripov A. A., Pazheltsev V. V., Glukharev A. G., Konakov V. G. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 45–50.

Bulk solid state polyantimonic acid (PAA) based proton conducting membranes were manufactured using inert polymeric binder via cold isostatic pressing. Precursor powders were obtained using the step aqueous hydrolysis of antimony pentachloride. X-Ray diffraction (XRD) data showed that hydrolysis results in the crystalline PAA with pyrochlore structure. The composition of the powder obtained via solid state synthesis corresponds to sodium antimonite having ilmenite structure. In the temperature range 293–453 K the linear dependence of conductivity logarithm on the reverse temperature was obtained in air. Based on XRD and conductivity data the obtained solid state PAA based membranes are the prospective proton conductors having conductivity of 10⁻⁴ S/m and activation energy of conductivity 0,395 eV. Ill. 5. Ref. 25.

Key words: proton conductor, solid state membrane, fuel cell (FC), polyantimonic acid (PAA), activation energy, ionic conductivity.

UDC 669.162.275.2

Identification of the composition of the granular domain slag by IR Fourier spectroscopy

Metlenkin D. A., Kiselev N. V., Khaidarov B. B., Khaidarov T. B., Burmistrov I. N., Platov Yu. T. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 51–55.

The article analyzes the prospects for using the IR-Fourier methods of spectroscopy and multidimensional analysis for identification and gradation in the composition of the domain granulated slags of major Russian manufacturers. The characteristic absorption bands corresponding to the content in the composition of calcite samples, silicates, aluminosilicates are revealed. The main component method identified the characteristic absorption bands of the slag spectra, which contribute the greatest contribution to the gradation of the samples, depending on their chemical composition. The generalized recommendations

for choosing the scope of domain granulated slags are formulated. A generalized method of using optical spectroscopy and multidimensional analysis for identifying and classifying mineral raw materials is given on the example of a domain metallurgical slag. Ill. 3. Ref. 15. Tab. 1.

Key words: metallurgical slag, optical spectroscopy, methods of multidimensional analysis, method of main components.

UDC 677.014

Internal defects of complex threads made of oxide refractory fibers

Stepanova E. V., Maximov V. G., Ivakhnenko Yu. A. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 56–60.

Samples of multifilament thread based on refractory oxides according to sol-gel method are obtained. Process defects characteristic of fibers of obtained thread are examined. The detected fiber defects were classified and recommendations were made to eliminate them, which will increase the tensile strength of the fibers. Ill. 10. Ref. 25.

Key words: refractory oxide fibers, fiber diameter, tensile strength at break, linear density, sol-gel method.

UDC 666.762:621.3.036.53

Complex assessment of the residual resource of refractory materials of high-temperature aggregates

Nikiforov A. S., Prikhodko E. V., Kinjibekova A. K., Karmanov A. E. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 61–66.

The article presents a comprehensive assessment of the technical condition of the heat engineering units on-line, taking into account the operational factors. The value of the residual resource of the staple-sized bucket after 30 smelters was obtained. Comparison of the calculated results with the results of the operation of the equipment. The adaptation of a comprehensive assessment of the residual resource for a lining of 25 t steel-crazy buckets allows us to talk about the possibility of its use to assess the residual resource of the refractory layer of a wide class of high-temperature installations. Ill. 2. Ref. 14. Tab. 1.

Key words: residual resource, refractory layer, lining, high temperature aggregates, operating conditions.

UDC 669.054.82:502/504

Environmental of preparation for processing of technogenic dust-like waste from fused silicate-alumina products

Davydov S. Ya., Apakashev R. A., Perepelitsyn V. A., Fedorov S. A. // New Refractories. — 2022. — No 2. — P. 67–71.

The maximum permissible concentrations of aerosols in the air of the working area and hazard classes are listed. A sieve analysis of the dust-like material was performed. The distribution of grains of the studied dust-like material by size classes and chemical composition with maximum permissible concentrations for soils are given. Possible directions of utilization of dispersed dust-like material are considered. A vehicle for the selection of dust-like materials is proposed. Ill. 5. Ref. 10. Tab. 2.

Key words: fused alumina products dust-like material, sieve analysis, maximum allowable concentration (MAC), dust collection vehicle.