



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

4

АПРЕЛЬ 2022



МАГНЕЗИТ
вместе создавать

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 Магnezит, Cofermin Rohstoffe GmbH&Co, Almatiss 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, Поссель 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)
ДАВЫДОВ С. Я.	ТАРАСОВСКИЙ В. П.	RASCHMAN PAVEL (СЛОВАКИЯ)
ДОРОГАНОВ В. А.	ФИЛОНОВ М. Р.	SMIRNOV ALEXEY N. (УКРАИНА)
ЗЕМЛЯНОЙ К. Г.	ШЕВЧИК А. П.	STONYS RIMVYDAS (ЛИТВА)
КУЗНЕЦОВ Д. В.	ШЕШУКОВ О. Ю.	WOHRMEYER CHRISTOPH (ГЕРМАНИЯ)
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	ЮРКОВ А. Л.	
ЛУКИН Е. С.		
МОЖЖЕРИН В. А.		

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

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

Адрес редакции:
119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4 (п/я № 217)
Тел.: (495) 955-01-82
E-mail: ogneupor@imet.ru, ognemet@isis.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 14.04.22. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная.
Цифровая печать. Усл. печ. л. 9,25.
Заказ

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Трубицын М. А., Воловичева Н. А., Фурда Л. В., Кузин В. И., Зубашенко Р. В. Исследования в области получения активированного оксида алюминия. Часть 2. Эффективность получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия с использованием шаровой мельницы.....3

Миронова Е. В., Харитонов Д. В., Анашкина А. А., Русин М. Ю., Корендович Е. Б. Влияние технологических параметров при пропитке на свойства модифицированной кварцевой керамики.....9

Кириллов А. В., Богачев Е. А. Нитридокремниевая керамика со спекающими оксидными добавками, полученными из органоиттриоксаналюмоксана.....14

Хабибулин Э. Э., Хайдаров Б. Б., Суворов Д. С., Хайдаров Т. Б., Козаев А. А., Лысов Д. В., Кузнецов Д. В. Возможность получения минеральных вяжущих на основе шлаков ферросплавного производства.....20

Иванов Д. А., Тарасов Д. А., Кудряш М. Н., Федорова Л. В. Физико-механические свойства и особенности структуры кермета $Al-\alpha-Al_2O_3$, полученного с использованием корундовых микросфер спеканием в вакууме....27

Перевислов С. Н., Арлашкин И. Е., Лысенков А. С. Физико-механические свойства материалов на основе Ti_3SiC_2 ...34

Галиновский А. Л., Кравченко И. Н., Величко С. А., Пирогов В. В., Терновских К. А., Цыпышева С. Н., Чжэньюань Цзя. Влияние климатических факторов на свойства и характеристики углепластиков.....40

Памяти **Ю. М. Мосина**.....46

Файрузов К. В., Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Чайка Е. Ф. Спекание кальцинированного магнезита....47

Бабашов В. Г., Максимов В. Г., Бутаков В. В. Влияние состава и морфологии порошков оксида магния на спекание прессовок.....51

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Федоров М. Ю., Волосова М. А. Влияние покрытий AlN и TiN на тепловое и напряженное состояние поверхностного слоя Si_3N_4-TiC -керамики в условиях теплового потока.....57

ЭКОЛОГИЯ

Аверкова О. А., Логачёв К. И., Козлов Т. А., Попов Е. Н. Моделирование отрыва потока при входе в круглые отсосы с выступом.....65

Abstracts.....73

SCIENTIFIC RESEARCH AND DEVELOPMENT

Trubitsyn M. A., Volovicheva N. A., Furda L. B., Kuzin V. I., Zubashchenko R. V. Research in the area of obtaining of activated alumina. Part 2. The efficiency of obtaining fine powders of aluminum oxide using a ball mill.....3

Mironova E. V., Kharitonov D. V., Anashkina A. A., Rusin M. Yu., Korendovich E. B. Effects of technological parameters during impregnation on the properties of modified quartz ceramics.....9

Kirillov A. V., Bogachev E. A. Silicon nitride ceramics with sintering oxide additives obtained from organo-yttriumoxanealumoxane.....14

Khabibulin E. E., Khaydarov B. B., Suvorov D. S., Khaydarov T. B., Kozhaev A. A., Lysov D. V., Kuznetsov D. V. Possibility of producing mineral binders based on ferroalloy slag production.....20

Ivanov D. A., Tarasov D. A., Kudryash M. N., Fedorova L. V. Physico-mechanical properties and structural features of the $Al-\alpha-Al_2O_3$ cermet obtained using corundum microspheres by sintering in vacuum.....27

Perevislov S. N., Arlashkin I. E., Lysenkov A. S. Physical and mechanical properties of materials based on Ti_3SiC_2 ...34

Galinovskii A. L., Kravchenko I. N., Velichko S. A., Pirogov V. V., Ternovskikh K. A., Tsypysheva S. N., Zhenyuan Jia. Research of the influence of climatic factors on the properties and characteristics of carbon plastics.....40

In memory of **Yu. M. Mosin**.....46

Fayruzov K. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Chaika E. F. Investigation of calcined magnesite sintering.....47

Babashov V. G., Maksimov V. G., Butakov V. V. Influence of composition and morphology of magnesia powders on sintering of compacts.....51

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. Effect of AlN and TiN coatings on thermal and stress state of Si_3N_4-TiC ceramics surface layer under heat flow conditions.....57

ECOLOGY

Averkova O. A., Logachev K. I., Kozlov T. A., Popov E. N. Modeling the flow of flow at the entrance to round suits with the protrusion.....65

Abstracts.....73

К. т. н. М. А. Трубицын¹ (✉), к. т. н. Н. А. Воловичева¹ (✉),
к. х. н. Л. В. Фурда¹, В. И. Кузин², к. т. н. Р. В. Зубащенко²

¹ ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный
исследовательский университет», Белгород, Россия

² ЗАО «ПКФ «НК», г. Старый Оскол, Россия

УДК 546.62-31'171:54.05

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ. Часть 2. Эффективность получения тонкодисперсных порошков оксида алюминия с использованием шаровой мельницы*

Приведены результаты исследования процесса получения активированного тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом сухого помола в шаровой мельнице. Рассмотрен механизм измельчения $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что полученный порошковый материал имеет характеристики, сопоставимые с характеристиками аналогичных коммерческих продуктов отечественных и зарубежных производителей.

Ключевые слова: реактивный глинозем, диспергация, гранулометрический состав, тонкодисперсные порошки, шаровая мельница, кинетика измельчения.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время как за рубежом, так и в России широкое распространение получили теплотехнические композиционные огнеупорные материалы нового поколения, известные как низкоцементные литейные массы (low cement castable — LCC) [1]. Они базируются на использовании принципиально новых функциональных дисперсных матричных систем, содержащих ограниченное количество специализированных гидравлических вяжущих, прежде всего кальцийалюминатных цементов с высоким содержанием оксида алюминия (>70 %), а также высокодисперсные минеральные компоненты. Несмотря на то, что доля таких компонентов в составе огнеупорного композита составляет только 25–35 %, тем не менее дисперсная матрица оказывает решающее влияние на реологию литейных масс, их удобоукладываемость, сроки схватывания, прочностные и эксплуатационные

свойства [2–7]. Как следствие, важной задачей становится оптимизация гранулометрического состава не только крупнозернистых заполнителей, но и высокодисперсных матричных компонентов.

В последние годы были разработаны и успешно апробированы в промышленных условиях матричные системы для низкоцементных огнеупорных масс с применением тонкодисперсного активированного оксида алюминия. К числу важных технологических преимуществ тонкодисперсного глинозема следует отнести не только улучшенные реотехнологические свойства огнеупорных литейных масс, но и формирование плотной керамической матрицы при пониженных температурах спекания, а также отсутствие легкоплавких эвтектик. Это позволяет получать теплотехнические композиционные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками [8–10].

Основным сырьем для производства реактивного глинозема служит кальцинированный оксид алюминия. Этот продукт получают обжигом (кальцинацией) байеровского гидроксидов алюминия выше 1200 °С. Размер кристаллитов образующегося α -глинозема зависит от термической истории и варьируется обычно от 0,5 до 5 мкм. Чем выше температура кальцинации, тем больше размер плотных первичных кристаллов и содержание оксида алюминия в α -форме [11].

При производстве тонкодисперсного активированного оксида алюминия кальцинирован-

* Часть 1 статьи опубликована в журнале «Новые огнеупоры» № 3 за 2022 г.



М. А. Трубицын
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru

Н. А. Воловичева
E-mail: volovicheva@bsu.edu.ru

ный глинозем диспергируют для разрушения пористых сферолитов и уменьшения их размера до первичных кристаллов. При этом особую актуальность приобретают выбор эффективного помольного агрегата и организация оптимального режима измельчения для достижения требуемых характеристик дисперсного продукта. Такой помольный агрегат должен обеспечивать экономичный тонкий помол твердых минеральных материалов. В процессе помола не должно происходить загрязнения целевого продукта нежелательными примесями, содержащими железо, силикатные компоненты и т. д.

В последнее время для получения тонкодисперсных минеральных порошков применяют разные типы помольных агрегатов, например вихревые, струйные или вибромельницы [12]. Однако наиболее простыми, экономичными и распространенными остаются барабанные шаровые мельницы [13, 14]. Эффективность помола в шаровых мельницах и расход энергии зависят от их частоты вращения, а также от плотности, формы и размера мелющих тел. Для устранения намолы нежелательных примесей целесообразно использование износостойких мелющих тел и барабанных мельниц, футерованных высокоглиноземистыми или резиновыми износостойкими плитами. Однако при сухом помоле в мельницах периодического действия происходит комкование материала после достижения критического размера частиц (2–3 мкм). Как следствие, процесс дальнейшего помола существенно замедляется.

Цель настоящей работы — исследование эффективности получения тонкодисперсного активированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом сухого помола в шаровой мельнице.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для получения тонкодисперсного порошкового материала в качестве модельного исходного сырья использовали кальцинированный глинозем марки Nabalox NO 105 компании Nabaltec AG, Германия. Для помола образца глинозема применяли шаровую мельницу МЛ-1 с барабанами из высокоглиноземистого фарфора с рабочим объемом 2 дм³. Рабочая частота вращения барабана 100 об/мин. В качестве мелющих тел использовали корундовые цельпесы со средним диаметром и высотой 20 мм. Мелющая загрузка составляла 35 % рабочего объема барабана. Оптимальные технологические параметры получения тонкодисперсного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при использовании шаровой мельницы описаны в публикации [14].

Кинетические зависимости процесса измельчения изучали, анализируя дисперсный состав порошков через каждые 2 ч помола при заданных технологических параметрах. На каждом этапе исследования получали интегральные кривые и гистограммы распределения частиц по

размерам с использованием лазерного анализатора Microtrac S3500 (США).

Физико-химические характеристики образцов исходного глинозема Nabalox NO 105 и продуктов его измельчения исследовали методами аналитической сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, FEI Quanta 200 3D и Quanta 600 FEG, Нидерланды), термогравиметрического (SDT Q 600, США) и рентгенофазового анализа (РФА, дифрактометр Ultima IV, Rigaku, Япония). Элементный состав порошковых материалов устанавливали методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронно-ионного растрового микроскопа Quanta-200 3D, совмещенного с энергодисперсионным рентгеновским детектором EDAX. Удельную поверхность и пористость порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции и термодесорбции азота (автоматизированная установка TriStar II 3020, Micromeritics, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное высокоглиноземистое сырье Nabalox NO 105 представляет собой полидисперсный порошок белого цвета средней размолоспособности. Он достаточно легко диспергируется в дистиллированной воде; склонности к агрегации частиц в водной среде не наблюдается. На гистограмме образца глинозема Nabalox NO 105 (рис. 1) обнаруживается единственный максимум в диапазоне 60–70 мкм; доля частиц такого размера чуть более 13 %. В целом высокоглиноземистый материал обладает средней дисперсностью с медианным диаметром частиц около 70 мкм (см. рис. 1).

По данным химического анализа, глинозем Nabalox NO 105 содержит Al_2O_3 в количестве 99,57 мас. %; зафиксировано также присутствие Na_2O (0,30 мас. %) и оксидов кремния и железа (III) в количестве 0,02 и 0,03 мас. % соответственно. По данным РФА, образец глинозема Nabalox NO 105 представлен преимущественно кристаллической фазой $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (не менее 98 %).

На СЭМ-снимках исходного глинозема (рис. 2) наблюдаются зернистые агрегаты размерами

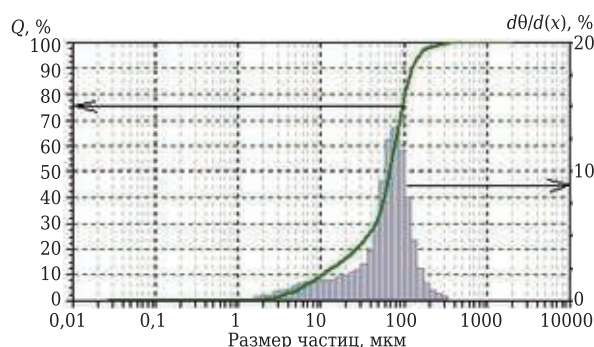


Рис. 1. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц исходного глинозема Nabalox NO 105 по размерам

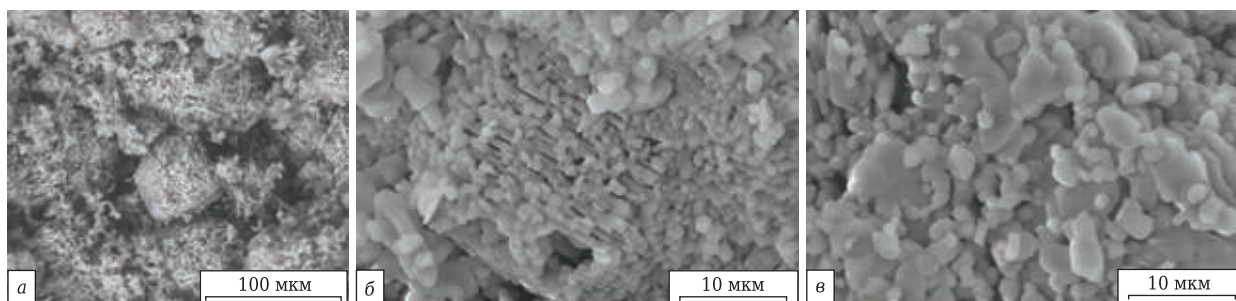


Рис. 2. СЭМ-снимки исходного глинозема Nabalox NO 105 при разном увеличении

60–80 мкм, сложенные отдельными кристаллитами двух типов: пластинчатой формы (размер пластинок 3–4 мкм) и сферической формы (средний размер 0,5 мкм). Отчетливо видна сферолитная структура зерен, образующаяся за счет срастания большого числа отдельных элементов — первичных кристаллитов [15, 16]. Порами в данном случае являются пустоты между сросшимися частицами.

Следует отметить стопковидный характер сложения плоских кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, в результате чего возникают щелеобразные поровые пространства. Твердый каркас и поровое пространство взаимосвязаны и образуют единую морфологическую систему. Ультрадисперсные частицы неравномерно распределены среди крупных пластинок. Сами пластинчатые кристаллы имеют неправильную форму с округлыми либо острыми краями длиной в боковой проекции до 2 мкм и толщиной несколько долей микрометра.

На рис. 3 показаны кривые ТП и ДТА образца исходного высокоглиноземистого сырья. На кривой ДТА наблюдается эндотермический эффект при 1100 °С, что может быть связано с полиморфными превращениями примесных фаз глинозема по схеме: $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

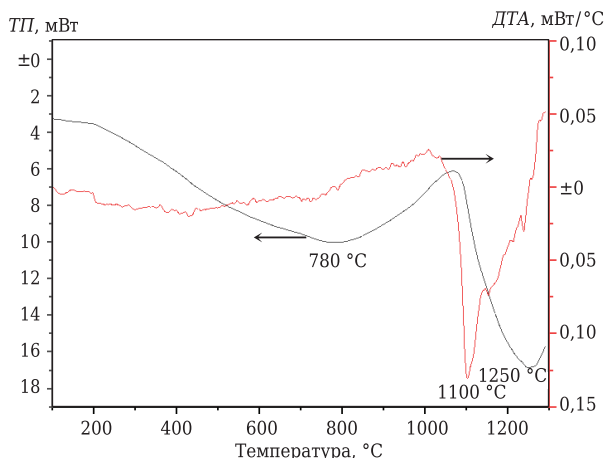


Рис. 3. Кривые ТП и ДТА образца исходного глинозема Nabalox NO 105

Для выявления закономерностей изменения дисперсного состава порошков исследовали кинетику процесса измельчения глинозема Nabalox NO 105 в заданных технологических условиях. Отбор проб проводили каждые 2 ч. Для оценки характера изменения содержания крупной, средней и тонкой фракций измельчаемого материала были выбраны показатели D_{90} , D_{50} и D_{20} , отвечающие размеру частиц, ниже которого находятся 90, 50 и 20 % дисперсного продукта соответственно. Кинетические кривые измельчения показаны на рис. 4.

Анализ рис. 4 показал, что наибольшая скорость измельчения наблюдается в первые 2–3 ч помола. В этом периоде происходит активное дробление крупных зернистых агрегатов на составляющие, которые слабо связаны между собой и могут быть разрушены ударным механическим воздействием [16]. В дальнейшем после 3–4 ч помола этот механизм измельчения изменяется, и начинает превалировать эффект истирания. Наличие сколов и микротрещин на поверхности частиц способствует увеличению в продукте доли тонкодисперсной и субмикронной фракций. При заданных технологических параметрах помола получены тонкодисперсные порошки с медианным диаметром частиц D_{50} менее 3 мкм

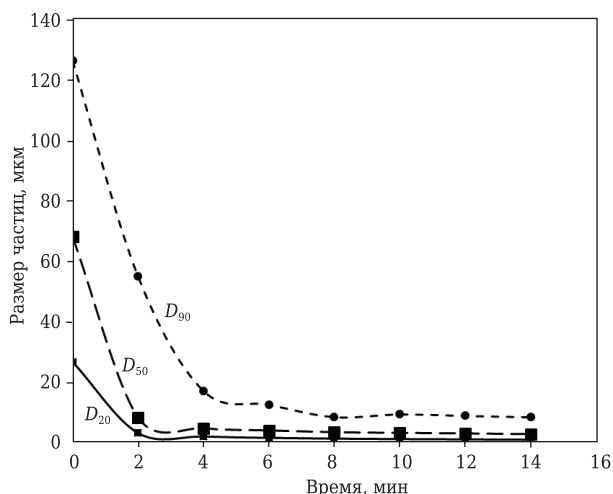


Рис. 4. Кинетические кривые измельчения глинозема Nabalox NO 105 для трех дисперсных фракций

и содержанием субмикронной фракции 19 % уже через 12 ч. Выход кривых на плато свидетельствует о завершении раскалывающего механизма воздействия мелющих тел и полном переходе процесса измельчения в фазу истирания. При этом средний размер тонкой фракции D_{20} уменьшается более чем в 27 раз и соответствует размеру субмикронной фракции ($<1,0$ мкм)

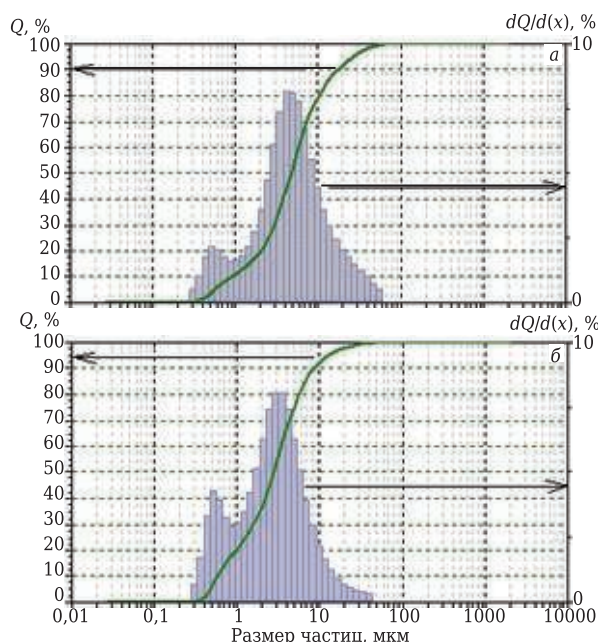


Рис. 5. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц глинозема Nabalox NO 105 по размерам: а — через 4 ч помола; б — через 14 ч помола



Рис. 6. Продукты измельчения глинозема Nabalox NO 105 в шаровой мельнице: а — через 4 ч помола; б — через 14 ч помола

уже после 8 ч помола; D_{90} за аналогичный период времени составил 8,0–9,0 мкм.

При помоле высокоглиноземистого материала было обнаружено формирование в продуктах бимодального распределения частиц. Так, на гистограмме распределения частиц уже после 4 ч помола глинозема Nabalox NO 105 (рис. 5, а) зафиксированы две моды с размерами частиц 0,5 и 4 мкм. При этом с увеличением длительности помола бимодальный характер распределения частиц сохраняется (рис. 5, б). Это можно объяснить структурно-морфологическими особенностями исходного глиноземистого сырья, в котором присутствуют два типа первичных кристаллов. Данные СЭМ (см. рис. 2) хорошо согласуются с результатами определения гранулометрического состава материала, подтверждающими бимодальный характер распределения частиц. Следует отметить, что полимодальность способствует более высокой плотности упаковки, что улучшает реологические свойства литейных масс [1, 9, 17].

Кроме того, наблюдается склонность частиц к агрегации после 6 ч измельчения ($D_{50} = 3,9$ мкм). После 14 ч измельчения была зафиксирована высокая степень комкования порошка и налипания к стенкам мельницы и цильпесам ($D_{50} = 2,7$ мкм), что усложняло выгрузку тонкодисперсного продукта (рис. 6).

Особенностью порошков, получаемых методом сухого помола в шаровых мельницах, является эффект их агрегирования при достижении уровня дисперсности менее 3 мкм. При этом образуются молекулярно-плотные агрегаты («сварка трением») [1]. Эффективный технологический прием решения этой проблемы — применение добавок — интенсификаторов помола разного типа, действие которых традиционно объясняется теорией адсорбционного снижения прочности твердых тел, основанной на эффекте А. П. Ребиндера [18]. В настоящее время российскими и зарубежными производителями выпускаются коммерческие интенсификаторы помола. Как правило, они базируются на соединениях группы аминов (триэтанолламин, триизопропанолламин), гликолей (диэтиленгликоль, полипропиленгликоль) и ПАВ (лигносульфонаты, полиметилсульфонаты натрия, поликарбоксилаты) [19]. Установление влияния такого рода добавок на процесс получения тонкодисперсного активированного α -глинозема представляет значительный научный и практический интерес и будет предметом наших дальнейших исследований.

Важными технологическими характеристиками высокодисперсных порошковых материалов являются кажущаяся плотность в рыхлом и уплотненном состоянии, угол естественного откоса, влажность и потери при прокаливании. Значения этих параметров для активированного

α -Al₂O₃, полученного измельчением исходного глиноземистого сырья в течение 14 ч: кажущаяся плотность в рыхлом и уплотненном состоянии соответственно 0,62 и 0,88 г/см³, угол естественного откоса 73 град, влажность 0,15 мас. %, $\Delta m_{\text{прк}}$ 0,32 мас. %.

На завершающем этапе работы определяли текстурные и морфологические характеристики готового тонкодисперсного активированного оксида алюминия: удельная поверхность, пористость и соотношение содержания крупной D_{90} , средней D_{50} и тонкой фракции D_{20} (см. таблицу, рис. 7).

Из таблицы видно, что характеристики полученного авторами настоящей статьи тонкодисперсного продукта и коммерческих аналогов сопоставимы. В частности, наблюдается практически идентичный медианный диаметр частиц. Однако D_{90} образца марки ГРТ примерно в 2 раза выше, чем у образца, полученного авторами. Возможно, это связано с разной термической историей исходных сырьевых материалов. Реактивный глинозем марки СТС-22 отличается самой высокой дисперсностью и, как следствие, наиболее развитой удельной поверхностью, но при этом имеет медианный диаметр частиц, сравнимый с полученным продуктом. На рис. 7 показаны СЭМ-снимки тонкодисперсного активированного оксида алюминия, полученного сухим помолом глинозема в течение 14 ч. Видно, что в материале присутствуют отдельные кристаллиты размерами от долей до 2–3 мкм. Дисперсные частицы α -Al₂O₃, составляющие готовый продукт, представляют собой пластинообразные кристаллиты округлой либо удлиненной формы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Установлено, что в процессе помола в шаровой мельнице кальцинированного глинозема Nabalox NO 105 при заданных технологических параметрах наблюдается уменьшение медианного размера частиц D_{50} почти в 25 раз. На начальной стадии помола преобладает механизм дробления крупных зерен-сферолитов. Через 2–3 ч процесс помола переходит в фазу истирания. На этом этапе немаловажную роль играет цилиндрическая форма мелющих тел, благодаря которой увеличивается площадь контакта между частицами материала и поверхностью цилиндров.

- Распределение частиц в готовом тонкодисперсном продукте имеет бимодальный характер, что обусловлено структурно-морфологическими свойствами исходного глиноземистого сырья. Медианный диаметр частиц при заданных экспериментальных технологических параметрах составил 2,5–2,7 мкм.

- Полученный тонкодисперсный образец активированного α -Al₂O₃ имеет характеристики, сопоставимые с характеристиками известных коммерческих аналогов. Вместе с тем недостатком полученного материала является высокая склонность к агломерации и налипанию тонкодисперсных частиц (менее 3 мкм) в процессе помола. Для устранения подобных технологических проблем в производственной практике целесообразно применение добавок — интенсификаторов помола разного типа.

(Продолжение следует)

Текстурные характеристики полученного тонкодисперсного α -Al₂O₃ в сравнении с аналогичными коммерческими продуктами

Образец	$S_{\text{уд}}$ (БЭТ), м ² /г	Суммарный объем пор, мм ³ /г	Размер пор, нм	Размер частиц, мкм			Содержание субмикронной фракции (≤ 1 мкм), %
				D_{20}	D_{50}	D_{90}	
Активированный α -Al ₂ O ₃ (14 ч помола)	0,84	2,1	10,58	0,96	2,77	8,42	20,5
ГРТ (Боровичский комбинат огнеупоров)	1,11	2,3	8,94	0,91	2,52	18,35	21,2
СТС-22 (компания Almatiss)	2,26	5,7	10,28	0,65	2,17	8,70	25,6

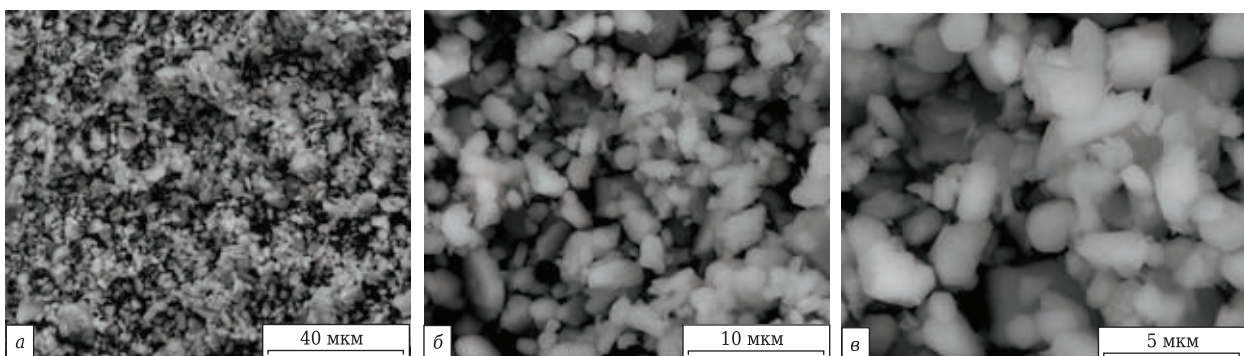


Рис. 7. СЭМ-снимки измельченного в течение 14 ч глинозема Nabalox NO 105 при разном увеличении

Работа выполнена в НИУ БелГУ при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках соглашения от 14.12.2020 г. № 075-11-2020-038 о реализации комплексного проекта «Создание импортозамещающего производства компонентов матричных систем и теплотехнических композиционных материалов нового поколения на их основе» согласно Постановлению Правительства РФ от 09.04.2010 г. № 218.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.
2. **Yuan, W.** Effects of fine reactive alumina powders on properties of alumina-magnesia castables with TiO_2 / W. Yuan, H. Tang, Y. Zhou, D. Zhang // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 5. — P. 5032–5036.
3. **Zou, Y.** Effects of aggregate microstructure on slag resistance of lightweight Al_2O_3 -MgO castable / Y. Zou, H. Gu, A. Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 18. — P. 16495–16501.
4. **Long, B.** Fracture behaviour and microstructure of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system Al_2O_3 -MgO-CaO / B. Long, G. Xu, A. Buhr [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 13. — P. 9679–9685.
5. **Fu, L.** Possible improvements of alumina-magnesia castable by lightweight microporous aggregates / L. Fu, H. Gu, A. Huang [et al.] // Ceram. Int. — 2015. — Vol. 41, № 1. — P. 1263–1270.
6. **Longa, B.** Thermodynamic evaluation and properties of refractory materials for steel ladle purging plugs in the system Al_2O_3 -MgO-CaO / B. Longa, B. Andreas, G. Xu // Ceram. Int. — 2016. — Vol. 42, № 10. — P. 11930–11940.
7. **Ghose, S.** Effect of reactive alumina on the physico-mechanical properties of refractory castable / S. Ghose, C. Saigal, A. Maldhure, S. K. Das // Trans. Indian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 72, № 2. — P. 113–118.
8. **Gürelib, S. B.** Reactive alumina production for the refractory industry / S. B. Gürelib, A. Altunib // Powder Technology. — 2009. — Vol. 196. — P. 115–121. DOI: 10.1016/j.powtec.2009.07.007.
9. **Шнабель, М.** Улучшение свойств огнеупорных бетонов за счет модификации матрицы / М. Шнабель, А.

Бур, Р. Кокегей-Лоренц [и др.] // Новые огнеупоры. — 2015. — № 3. — С. 91–97.

10. **Шнабель, М.** Современные представления о плав-
ленных и спеченных огнеупорных заполнителях / М.
Шнабель, А. Бур, Д. Шмидтмайер [и др.] // Новые ог-
неупоры. — 2016. — № 3. — С. 107–114.

11. **Трубицын, М. А.** Исследования в области полу-
чения активированного оксида алюминия. Часть 1.
Методы получения реактивного глинозема / М. А. Тру-
бицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда [и др.] // Новые
огнеупоры. — 2022. — № 3. — С. 16–22.

12. **Коротаева, З. А.** Механохимические ультради-
сперсные порошки: получение и применение / З. А.
Коротаева, В. А. Полубояров. — Saarbrücken, Germany
: LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2011. — 118 с.

13. **Воробьев, Н. Д.** Моделирование процесса измель-
чения в шаровых мельницах / Н. Д. Воробьев // Горный
журнал. — 2004. — № 5. — С. 65–68.

14. **Трубицын, М. А.** Исследование влияния техно-
логических параметров на гранулометрические ха-
рактеристики субмикронного оксида алюминия в
 α -форме / М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева, Л. В. Фурда,
Н. С. Скрыпников // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. —
2021. — № 12. — С. 84–97.

15. **Юшкова (Белоногова), О. В.** Разрушение и транс-
формация кристаллической решетки глинозема при
механоактивации / О. В. Юшкова (Белоногова), В. И.
Аникина, С. М. Жарков // Журнал СФУ. Техника и тех-
нологии. — 2015. — № 7. — С. 851–858.

16. **Ходаков, Г. С.** Физика измельчения / Г. С. Ходаков.
— М. : Наука, 1972. — 307 с.

17. **Kienemann, J.** The role of granulometry and additives
in optimizing the alumina matrix in low cement castables / J.
Kienemann, E. Chabas, C. Ulrich, D. Dumont // Refractories
Worldforum. — 2017. — Vol. 9, iss. 4. — P. 77–82.

18. **Ребиндер П. А.** Поверхностные явления в твердых
телах в процессах их деформации и разрушения /
П. А. Ребиндер, Е. Д. Шукин // Успехи физических наук.
— 1972. — Т. 108, № 9. — С. 3–42.

19. **Маджистри, М.** Оптимизация свойств цемента с
добавками при использовании интенсификаторов по-
мола / М. Маджистри, Д. Падовани, П. Форни // Цемент
и его применение. — 2013. — № 5. — С. 115, 116. ■

Получено 15.01.22

© М. А. Трубицын, Н. А. Воловичева,
Л. В. Фурда, В. И. Кузин, Р. В. Зубашенко, 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/

Е. В. Миронова, д. т. н. Д. В. Харитонов (✉), к. т. н. А. А. Анашкина,
д. т. н. М. Ю. Русин, Е. Б. Корендович

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

УДК 666.3:549.514.51]:[678.043.536:662.8.056.5

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРИ ПРОПИТКЕ НА СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

Описаны основные способы влагозащиты изделий из кварцевой керамики, показано преимущество кварцевой керамики, модифицированной объемной пропиткой раствором МФСС-8. Приведены экспериментальные данные по свойствам модифицированной кварцевой керамики, полученные при разных вариантах пропитки.

Ключевые слова: кварцевая керамика, лакокрасочные покрытия (ЛКП), влагозащита, пропитка, продукт МФСС-8.

ВВЕДЕНИЕ

Для изготовления радиопрозрачных изделий, подверженных воздействию теплосиловых нагрузок, применяют неорганические материалы, в частности кварцевую керамику НИАСИТ, обладающую хорошими диэлектрическими, теплофизическими и технологическими характеристиками [1]. Кварцевая керамика НИАСИТ благодаря сочетанию физико-технических свойств нашла широкое применение среди изделий радиотехнического назначения, например для оболочек радиоаппаратуры летательных аппаратов. Радиотехнические свойства изделий напрямую зависят от их диэлектрической проницаемости. Кварцевая керамика НИАСИТ имеет открытую пористость до 7–12 % и легко впитывает воду.

Для сохранения диэлектрических свойств изделий из кварцевой керамики крайне важна их влагозащита, поэтому большая часть изделий из керамики НИАСИТ имеет специальные покрытия. Как правило, с внешней стороны изделий наносят лакокрасочные покрытия (ЛКП), а с внутренней стороны чаще всего пропитывают кремнийорганическим связующим с последующей полимеризацией. Пропитку можно осуществлять разными растворами и способами

в зависимости от требуемых конечных свойств изделий. Так как термостойкость полимеров зависит от структуры макромолекул, а термоокислительная стабильность и негорючесть от типа обрамляющих цепи органических групп, очень важно сочетать в молекуле полимера оптимальную структуру и подходящие боковые группы.

Наибольший эффект дает сочетание метильных и фенильных обрамляющих групп [2]. Среди пропитывающих составов, которые наиболее часто используют, можно выделить композицию на основе раствора продукта тетракис(метилфенилсилоксангидрокси)титан (ТМФТ) с добавкой фенолоформальдегидной смолы СФ-340 и раствор продукта метилфенилспироксилоксан (МФСС-8). При термообработке продукты полимеризуются с образованием термостойкого влагонепроницаемого полимера. Структурные формулы молекул ТМФТ и МФСС-8 показаны на рис. 1 и 2.

Кремнийорганические полимеры, содержащие фенильные группы, обладают термо- и морозостойкостью, что важно для изделий, подверженных термоциклированию со значительным колебанием температуры, а также для изделий, работающих при высоких температурах. Пропитка растворами ТМФТ и МФСС-8 и последующая полимеризация приводят к образованию

✉
Д. В. Харитонов
E-mail: info@technologiya.ru

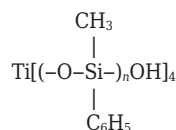


Рис. 1. Структурная формула молекулы продукта ТМФТ

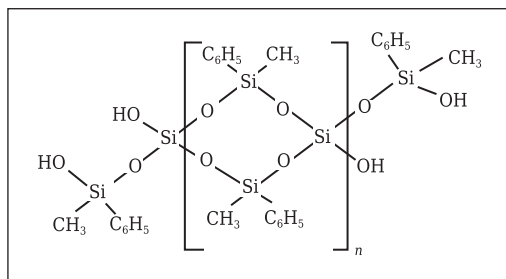


Рис. 2. Структурная формула молекулы продукта МФСС-8

на поверхности изделия термостойкой пленки, которая обеспечивает герметичность изделия и полностью защищает от проникновения влаги.

Для оценки температурной стойкости полимера можно использовать температуру термодеструкции, при которой потери массы составляют 1 %. Так, для полимера на основе ТМФТ такая температура составляет около 300 °С, для полимера на основе МФСС-8 не ниже 350 °С. Таким образом, керамика НИАСИТ с наполнением из полимера, полученного из МФСС-8, является более термостойкой.

При наполнении полимера более высоко-термостойким материалом термостойкость состава увеличивается. При модифицировании кварцевой керамики полимерами получается композиционный материал, устойчивый к воздействию влаги с незначительной потерей термостойкости. Кроме того, деструкция полимера на основе МФСС-8 происходит с образованием SiO₂, практически не влияющего на диэлектрические характеристики материала, а термодеструкция полимера на основе ТМФТ происходит с образованием оксидов титана, которые, наоборот, существенно влияют на диэлектрическую проницаемость.

Полые осесимметричные изделия пропитывают путем обливания их полости в специальных кантователях в течение некоторого времени (поверхностная пропитка), или путем

выдержки раствора внутри изделия в пропитывающем устройстве в течение некоторого времени на определенной высоте (пропитка переменной глубины), или путем выдержки изделия в растворе до его проникновения на всю толщину (объемная пропитка). Объемная пропитка позволяет получать композиционный материал, устойчивый к воздействию влажной среды, без использования ЛКП, что расширяет возможности применения изделий. Известно, что ЛКП при эксплуатации подвержены образованию разных дефектов (царапины, вспучивания, отслоения), приводящих к потере защитных свойств. Кроме того, технологическая схема изготовления изделий из объемно-пропитанной керамики более короткая, так как обычно после испытаний изделий в ходе производственного контроля ЛКП может повредиться (рис. 3).

Для объемной пропитки используют раствор продукта МФСС-8, как более термостойкого по сравнению с продуктом ТМФТ, так как с внешней стороны оболочек воздействуют более высокие температуры, чем с внутренней, и полимерный материал на поверхности должен быть устойчив к этим температурам. Распределенный в порах полимер обеспечивает улучшение эксплуатационных свойств керамики, что может быть использовано для изделий из кварцевой керамики радиотехнического назначения [3]. Модифицированную таким образом керамику НИАСИТ можно применять без нанесения лакокрасочных материалов на внешнюю поверхность изделий.

Пропитка материала может проходить при проникновении раствора в матрицу естественным путем, а также при предварительном вакуумировании. При естественной пропитке происходят два процесса: проникновение раствора в систему открытых пор керамики и вытеснение содержащегося в керамике воздуха. При последнем варианте процесс значительно ускоряется, так как частично или полностью исключено замещение газа, находящегося в порах, раствором. Можно выделить одностороннее фронтальное



Рис. 3. Технологическая схема изготовления изделий из кварцевой керамики при пропитке поверхностной (а) и объемной (б)

распространение раствора, а также распространение раствора со всех сторон при полном погружении изделия в раствор. Очевидно, что для толстостенных изделий полное погружение в раствор не только приводит к перерасходу раствора, но и затрудняет отвод газа из пор; часто пропитывать полностью весь объем материала не удается. В этом случае предпочтительны вакуумирование, а также фронтальное распространение раствора. Контролировать полноту пропитки можно визуально, поскольку светопропускание пропитанной керамики существенно выше, чем у непропитанной. Для объемной пропитки небольших образцов (минимальный размер стороны 10–15 мм) допустим способ полного погружения, так как они полностью пропитываются за небольшой промежуток времени.

На свойства объемно-пропитанной керамики могут влиять разные технологические факторы: длительность выдержки в растворе, температура матрицы и раствора при пропитке, плотность пропитывающего раствора, воздействие физических факторов (давление, вакуум, ультразвуковые колебания и др.). Ряд технологических факторов, влияющих на процесс пропитки пористых керамических изделий раствором полимера, рассмотрен в публикации [4], в которой указаны математические зависимости свойств материала от длительности пропитки и других характеристик.

Цель настоящей работы — исследование влияния ряда технологических факторов при получении модифицированной продуктом МФСС-8 кварцевой керамики НИАСИТ на ее эксплуатационные свойства. В ходе исследования было проверено влияние нагревания исходного материала, ультразвуковых волн, выдержки при невысокой температуре перед полимеризацией, длительности подъема температуры до температуры полимеризации. Влияние исследуемых факторов оценивали по плотности, пористости, водопоглощению, прочности образцов, их диэлектрическим характеристикам и герметичности методом гелиевого обдува; проводили также тест на светопропускание. Светопропускание оценивали по цвету прошедшего от источника белого света через образец толщиной 14 мм светового потока силой около 100 лм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что на скорость пропитки материала влияет температура, так как температура обуславливает кинетику массообмена. Кроме того, в нагретой керамике концентрация воздуха в порах меньше, т. е. вытеснение газообразного вещества будет проходить быстрее. Имея термостабильный пропитывающий раствор, можно предполагать, что при пропитке нагретой керамики процесс будет проходить быстрее.

Продукт МФСС-8 имеет способность к увеличению молекулярной массы при длительном хранении даже при комнатной температуре, а при его нагревании полимеризация активизируется. Поэтому представляет практический интерес исследовать свойства полученной керамики при пропитке нагретой матрицы. При этом была выбрана невысокая температура (55 °С) — ниже температуры кипения ацетона (56 °С), так как используется ацетоновый раствор.

Структура кварцевой керамики не имеет геометрически правильных определенного размера сквозных капилляров и характеризуется сложной сетью пустот неправильной формы. Пустоты могут быть в виде каналов и капилляров с перешейками, расположенных под разными углами, и иметь тупиковые ответвления. Поверхность каналов и капилляров может иметь неровности. Схематично проекция сети пор показана на рис. 4. Из ряда исследований, обобщенных в книге [5], следует, что в отдельных локальных участках керамики скорость распространения раствора и скорость вытеснения воздуха из пор неодинаковы. Из-за сложной поровой структуры газообразные продукты при полимеризации могут быть заблокированы внутри керамики. Предположительно, это проявляется в изделиях из кварцевой керамики с введенным в поры полимером в виде локального изменения светопропускания, что осложняет проведение визуально-оптического контроля на присутствие трещин. С этой точки зрения интерес представляют эксперименты, в которых для лучшего удаления газообразных и низколетучих веществ проводятся дополнительная выдержка пропитанной керамики при невысоких температурах, а также медленный подъем температуры при полимеризации.

Известно, что эффективным способом дегазации материалов и жидкостей является воздействие на систему ультразвуковых колебаний, что также было опробовано в ходе исследований. Для проведения работ были подготовлены

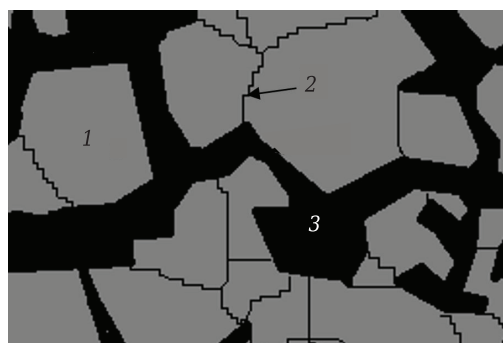


Рис. 4. Схема расположения порового пространства между спеченными частицами керамики: 1 — частицы керамики; 2 — граница спеченных между собой зерен керамики; 3 — поры

образцы из кварцевой керамики НИАСИТ, на которых определяли исходные свойства: плотность, пористость, водопоглощение, прочность при изгибе, диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь (при 10^{10} Гц). Пропитку образцов проводили на всю глубину методом полного погружения образцов в ацетоновый раствор МФСС-8. Перед пропиткой образцы сушили при 150 °С в течение 3 ч для удаления влаги. Раствор МФСС-8 комнатной температуры (21–22 °С) разбавляли ацетоном до плотности 974–975 кг/м³. Для полной пропитки образцов их помещали в раствор на 18–20 ч. Полноту пропитки оценивали визуально: при полной пропитке образцы из белых непрозрачных становились полупрозрачными. После пропитки образцы извлекали из раствора и выдерживали на воздухе до термообработки в течение 3 ч. После окончания пропитки и сушки на воздухе образцы нагревали в сушильном шкафу при ступенчатом подъеме температуры до 275 °С с выдержкой в течение 5 ч.

1-й вариант пропитки образцов кварцевой керамики: образцы комнатной температуры были помещены в емкость с пропитывающим раствором и герметично закрыты для устранения испарения ацетона. 2-й вариант пропитки: образцы были предварительно нагреты до 55 °С, помещены в емкость с пропитывающим раствором и герметично закрыты. 3-й вариант пропитки: образцы, нагретые до 55 °С, были помещены в нагретый раствор, а после пропитки были выдержаны при температуре (50±15) °С в течение 24 ч. 4-й вариант пропитки был аналогичен 1-му, но при полимеризации подъем температуры до максимальной температуры осуществляли, сократив скорость ее подъема в 3 раза для лучшего удаления газообразных продуктов, выделяющихся при отверждении смолы. Пропитку под воздействием ультразвука, осуществляли в 5-м варианте пропитки; при этом наблюдалось интенсивное газовыделение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные свойства керамики и свойства, полученные при разных вариантах пропитки и с последующей полимеризацией, приведены в таблице. Данные свидетельствуют, что пропитка кварцевой керамики НИАСИТ раствором МФСС-8 с последующей полимеризацией снижает водопоглощение и пористость до нулевых значений. При этом практически не изменяется диэлектрическая проницаемость и незначительно снижается тангенс угла диэлектрических потерь. Это подтверждает целесообразность применения предлагаемого метода влагозащиты для радиотехнических изделий. Следует отметить, что пропитка, как правило, упрочняет материал, что также подтверждают полученные данные. При этом известно, что чем менее прочна исходная керамика, тем больше она может быть упрочнена при введении в ее объем полимера.

По значениям прочности при 950 °С видно, что эффект упрочнения керамики при высоких температурах также сохраняется, несмотря на то что при таких температурах в полимере происходит разрушение цепей. В ходе исследований существенного изменения плотности, пористости, водопоглощения, а также улучшения или ухудшения прочностных и диэлектрических свойств керамики при разных вариантах пропитки и полимеризации не выявлено; разница в полученных значениях обусловлена как погрешностью измерений, так и возможными структурными различиями отдельно взятых образцов.

Оценка газопроницаемости образцов методом гелиевого обдува показала, что наилучшей герметичностью обладают образцы, полученные по 3-му варианту пропитки (перед полимеризацией они были подвергнуты дополнительной сушке при 50 °С). Вероятно, это произошло из-за перераспределения олигомера в объеме образца и увеличения его концентрации в нижнем слое, что при полимеризации обеспечи-

Свойства образцов кварцевой керамики НИАСИТ до и после пропитки и полимеризации

Показатель	Значение показателя образца					
	до пропитки	после пропитки по варианту				
		1	2	3	4	5
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,98	2,04	2,03	2,05	2,04	2,01
Открытая пористость, %	9,47	0,03	0,02	0,04	0,04	0,04
Водопоглощение, %	4,76	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
Герметичность $Q_{\text{не}}$, Па·м ³ /с	–	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Диэлектрическая проницаемость	3,43	3,49	3,46	3,51	3,49	3,44
Тангенс угла диэлектрических потерь, 10^{-4}	5,0–7,0	3,0	3,0	2,0	2,0	2,0
Предел прочности при изгибе, МПа:						
при 20 °С	56±8	63±5	64±5	59±9	65±7	72±9
при 950 °С	89±1,3	106±10	110±2	118±21	111±2	10,7±7
Цвет света*, прошедшего через керамику	Б/с-ж	Ж/о	О/к	К/о	К/о	С-ж/о

*Б/с-ж — от белого до светло-желтого; ж/о — от желтого до оранжевого; о/к — от оранжевого до красного; к/о — от красного до оранжевого; с-ж/о — от светло-желтого до оранжевого.

ло образование менее проницаемой для гелия зоны. Можно выделить также 5-й вариант пропитки (при воздействии ультразвука), при котором получилось наилучшее светопропускание образцов, что свидетельствует о наименьшем содержании в них газообразных продуктов. Наихудшим с точки зрения светопропускания оказался вариант, в котором пропитывали нагретую матрицу. Вероятно, при этом происходит нагревание раствора с испарением ацетона и увеличением его вязкости и, как следствие, затрудняется заполнение тупиковых каналов и капилляров раствором.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подтверждена целесообразность модифицирования кварцевой керамики путем пропитки раствором МФСС-8 с последующей полимеризацией для влагозащиты и упрочнения.

Библиографический список

1. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. 1. Теоретические основы и технологические процессы : справ. изд. / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 671 с.
2. **Демченко, А. И.** Кремнийорганические покрытия / А. И. Демченко, А. Н. Поливанов, А. А. Аршинов // Все материалы. Энциклопедический справочник. — 2010 — № 12. — С. 27–33.
3. Пат. 2474013 С1. **Российская Федерация.** Антенный обтекатель / Суздальцев Е. И., Харитонов Д. В., Русин М. Ю., Анашкина А. А., Миронова Е. В. — № 2011126867/07 ; заявл. 29.06.2011 ; опубл. 27.01.2013.
4. **Русин, М. Ю.** Математическое моделирование процесса пропитки пористых керамических изделий рас-

Исследовано влияние некоторых технологических факторов при пропитке и полимеризации кварцевой керамики раствором МФСС-8 на конечные свойства образцов: пропитки нагретой матрицы, предварительной сушки пропитанной керамики перед полимеризацией, замедленного подъема температуры до максимального значения при полимеризации, воздействия ультразвука при пропитке. Результаты показали отсутствие существенного влияния вариантов модифицирования на плотность, пористость, водопоглощение, а также на прочность и диэлектрические характеристики керамики.

Представляют интерес отмеченные изменения в светопропускании образцов. Наилучшее светопропускание образцов обнаружено при их пропитке под действием ультразвука; такой способ пропитки может быть использован для изготовления изделий с особыми оптическими характеристиками.

твором полимера / М. Ю. Русин, В. И. Куракин // Тр. междунар. конф. «Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов — 21 век». — М. : МГУ, 2001. — С. 591–597.

5. **Воюцкий, С. С.** Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров / С. С. Воюцкий. — Л. : Химия, 1969. — 336 с. ■

Получено 09.11.21

© Е. В. Миронова, Д. В. Харитонов,
А. А. Анашкина, М. Ю. Русин,
Е. Б. Корендович, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ




www.expocentr.ru

21–23 июня 2022 г.

ЛИТМАШ. РОССИЯ-2022

Международная выставка машин, оборудования, технологий и продукции металлургической промышленности

ОРГАНИЗАТОРЫ:

«МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ ГМБХ» (ГЕРМАНИЯ)

ООО «МЕССЕ ДЮССЕЛЬДОРФ МОСКВА» (РОССИЯ)

ООО «МЕТАЛЛ-ЭКСПО» (РОССИЯ)

УДК 666.3-187:620.186.14

НИТРИДКРЕМНИЕВАЯ КЕРАМИКА СО СПЕКАЮЩИМИ ОКСИДНЫМИ ДОБАВКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ОРГАНОИТТРИЙОКСАНАЛЮМОКСАНА

Спеченные заготовки для сферических тел качения из нитридкремниевой керамики были получены с использованием добавки иттрийсодержащего органоалюмоксана — элементоорганического олигомера, растворимого в традиционных органических растворителях и переходящего при пиролизе в оксидную алюмоиттриевую спекающую добавку в заданном массовом соотношении $Al_2O_3/Y_2O_3 = 3/1$. Исследования, проведенные с помощью термогравиметрии, рентгенофазового анализа, оптической и электронной сканирующей микроскопии, показали, что особенностью применения элементоксана вместо спекающих добавок порошков оксидов алюминия и иттрия является равномерное распределение оксидов алюминия и иттрия в Si_3N_4 -керамике и химическая активность продуктов пиролиза органоиттрийоксаналюмоксана (ОИА), в том числе аморфных наноразмерных оксидов на поверхности порошка Si_3N_4 . Плотность, пористость, микроструктура и степень чистоты полированной поверхности полученной керамики свидетельствуют о ее перспективности для использования в качестве заготовок высококачественных тел качения.

Ключевые слова: нитрид кремния, органоиттрийоксаналюмоксан (ОИА), микроструктура, шероховатость, тела качения.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее востребованных в мире применений нитридкремниевой керамики является изготовление из нее высококачественных тел качения [1–5], шероховатость на которых не должна превышать 0,014 мкм [6]. Это требование определяет минимальный уровень химической и структурной однородности керамики для данного применения.

Важным фактором, влияющим на достижение комплекса высоких характеристик спеченных изделий из Si_3N_4 , является однородность распределения введенных в порошок нитрида кремния дозированных добавок, обеспечивающих процесс спекания за счет образования жидкой фазы [7, 8]. Распространен способ введения добавок методом механического смешивания порошков в жидкой среде со смешивающими телами в различных типах мельниц и атриторах [1, 4]. Однако для достижения максимальной однородности распределения добавок, вводимых в шихту данным способом,

длительность процесса смешивания может достигать 20 ч и более. При этом даже при такой длительности нельзя гарантировать полную однородность шихты, особенно в случае использования добавок в виде нанопорошков, трудно поддающихся деагломерации [5]. Длительное смешивание также может приводить к образованию в шихте намола материала мелющих тел, что негативно сказывается на химической и фазовой однородности спеченной керамики [9]. Кроме того, в случае значительной разницы в содержании компонентов шихты (а оптимальное содержание оксидных спекающих добавок в шихте на основе нитрида кремния обычно не превышает 15 мас. % [2]) достижение однородности перемешивания особенно затруднено.

Перечисленные проблемы могут быть в значительной степени устранены путем применения растворного метода введения спекающих добавок [10], например методом золь-гель технологии нанесения тонких пленок алкоксидов на поверхность разных материалов. Данный метод характеризуется возможностью достижения высокой химической однородности многокомпонентных тонкопленочных наносистем за счет равномерного распределения компонентов в исходном растворе [11]. Авторы [12] использовали другие соединения — растворы элементоксанов — для получения прочной и устойчивой к растрескиванию керамики на



Е. А. Богачев
E-mail: eug-bogatchev@mail.ru

основе карбида кремния с плотностью, близкой к теоретической для карбида кремния ($3,21 \text{ г/см}^3$). Применение почти не подверженных гидролизу элементооксидных олигомеров позволяет значительно сократить процесс формирования шихты, который для золь-гель компонентов из-за необходимости гидролиза соединения для образования оксидных фаз является многоэтапным и длительным (от одного дня и более) и не гарантирует их равномерного взаимного распределения. Кроме того, преимуществами элементооксидных являются отсутствие неконтролируемых примесей, достижение высокой совместимости компонентов, возможность моделирования микро- и макроструктуры будущей оксидной керамики уже на стадии синтеза олигомеров [12, 13].

Известно [1–5], что смесь оксидов алюминия и иттрия в разных соотношениях является одной из наиболее распространенных спекающих добавок для нитрида кремния. Вследствие одинаковой химической природы эти элементы могут образовывать единую пространственную элементооксидную структуру, которая в результате термического разложения формирует смесь оксидов в заданном на стадии синтеза элементоорганического соединения соотношении [13, 14].

Цель данной работы — исследование особенностей фазообразования в шихте из нитрид-кремниевой керамики с керамообразующим элементоорганическим олигомером, введенным в нитрид кремния растворным методом, а также оценка свойств получаемой керамики применительно к использованию в телах качения.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для приготовления шихты керамического материала в качестве основного компонента использовали дисперсный порошок Si_3N_4 марки SNE-10 (Япония) с размером частиц $D_{50} \leq 1 \text{ мкм}$, к которому добавляли органоиттрийоксид-алюмоксан (ОИА) общей формулой $(\text{Al}_m)(\text{Y}_n)[(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_p(\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3)_s(\text{O}-\text{CH}_3)=\text{CHC}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5)_x(\text{OH})_z\text{O}_y]_{(m+n)}$ в растворе этанола с содержанием оксидов в керамическом остатке, мас. %: Al_2O_3 76,4, Y_2O_3 23,6 (производство АО «ГНИХТЭОС»). Для приготовления шихты жидкий предкерамический прекурсор вливали в необходимое количество порошка Si_3N_4 и перемешивали полученную смесь механической мешалкой в течение 0,3 ч. Затем смесь сушили до постоянной массы при 70°C и измельчали в агатовой ступке до получения порошкообразного состояния.

Далее с помощью специально разработанных эластичных пресс-форм методом холодного

изостатического прессования (ХИП) формовали заготовки керамических шариков с примерным диаметром 20 мм (рис. 1).

Заготовки отжигали в вакууме $0,1 \text{ Па}$ при 850 , 1000 и 1500°C и на воздухе при 730°C . Затем образцы спекали в вакуумно-компрессионной печи KLINE (Германия) при 1800 – 1820°C и давлении азота 1 – 70 МПа .

Дифференциальный термический анализ шихты-ОИА проводили в корундовых тиглях на синхронном термоанализаторе модели TA Instruments STD (США). Скорость нагрева в среде азота до 1500°C составляла 10 град/мин . Кажущуюся плотность и открытую пористость определяли методом гидростатического взвешивания согласно ГОСТ 473.4–81.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Empyrean (PANalytical B. V., Нидерланды). Для РФА, исследования микроструктуры, распределения закрытых пор и равномерности распределения спекающих добавок в керамических материалах из образцов делали шлифы. Микроструктуру и распределение закрытых пор исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе

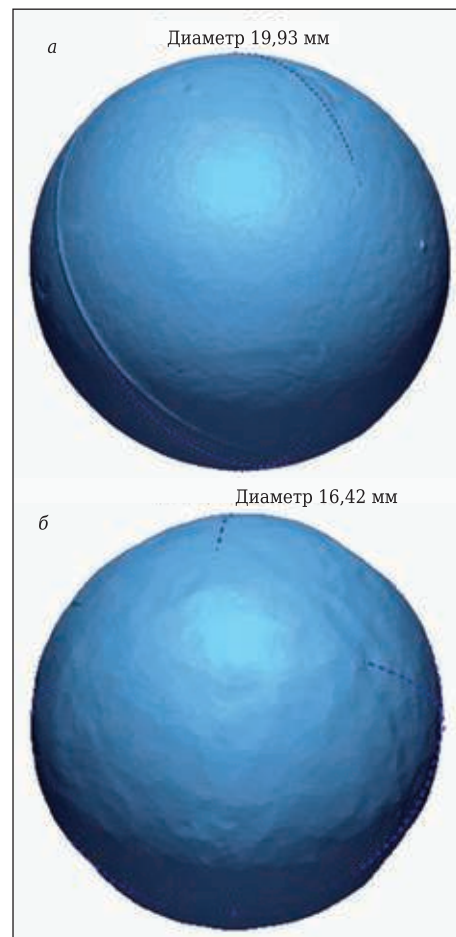


Рис. 1. Геометрия керамической заготовки после ХИП (а) и спекания (б)

Axio Vert. A1 (Германия) с использованием программного обеспечения Thixomet (Россия). Равномерность распределения спекающих добавок контролировали также на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG со встроенной системой микроанализа EDAX Trident XM 4.

Шероховатость полированной поверхности спеченной керамики исследовали на профилометре-профилографе Teylor Hobson (Великобритания). Измерения проводили на полированных шлифах в центре и на краю (не менее 1,5 мм от края) полусферических образцов. Приведенные данные наиболее характерны для общей картины по результатам не менее чем 10 замеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 показаны карты распределения алюминия, иттрия и кислорода в характеристических лучах в образцах керамики.

Количественные данные по усредненному составу керамики на площади размерами 1500×1000 мкм в центре и с краев шлифа представлены в таблице.

Наиболее распространенным критерием оценки качества смешения смесей является коэффициент неоднородности (вариации) V_c , % [15]:

$$V_c = \frac{100}{\bar{c}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \overline{c_i - (c)^2}},$$

где $\bar{c}$ — среднеарифметическое значение концентрации ключевого компонента в пробах, %; c_i — значение концентрации ключевого компонента в i -й пробе, %; n — число проанализированных проб.

Данные рис. 2 и таблицы свидетельствуют о высокой степени химической однородности керамики, полученной с использованием ОИА:

Элементный состав спеченной заготовки

Элемент	Содержание элемента, мас. %			V_c , %
	с краю	в центре	с краю	
Si	51,2	51,08	50,95	—
N	31,81	31,87	31,59	—
Al	4,76	4,76	4,95	2,1
Y	2,73	2,99	2,9	4,6
O	9,5	9,3	9,61	—

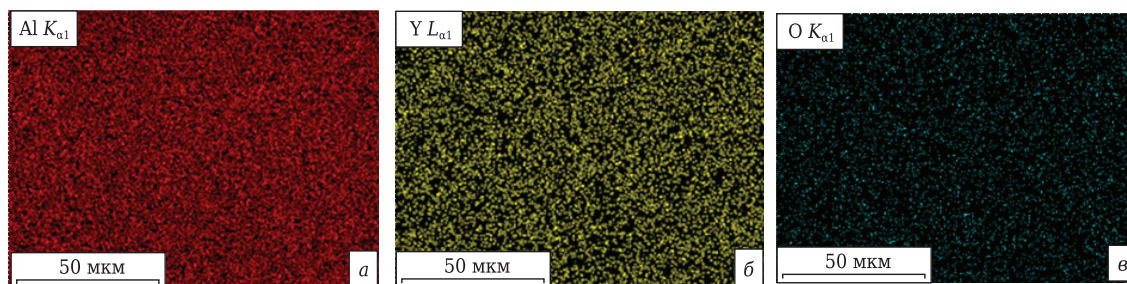


Рис. 2. Карты распределения алюминия (а), иттрия (б) и кислорода (в) в образце спеченной керамики

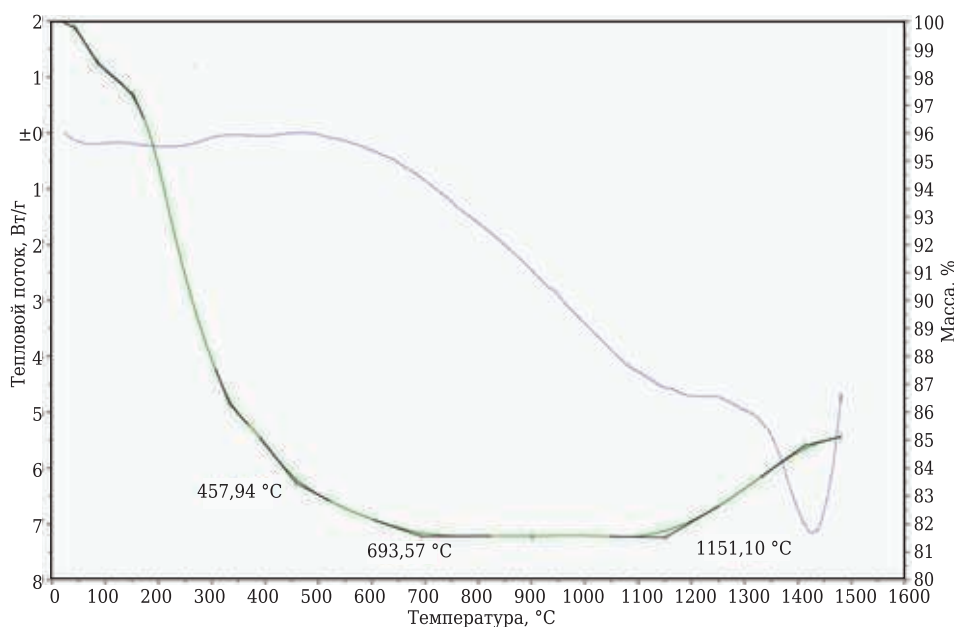


Рис. 3. Кривые ТГА и ДТА смеси нитрид кремния – ОИА

значение коэффициента вариации концентрации ключевого компонента (иттрия) не превышает 5 %.

На рис. 3 показаны результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа смеси нитрид кремния – ОИА в зависимости от температуры.

Термогравиметрия указывает на завершение потери массы смесью нитрид кремния – ОИА по достижении температуры 700–730 °С, тогда как полное терморазложение чистого ОИА в публикации [14] фиксирует значительно более низкую температуру (500–550 °С). Согласно масс-спектрометрическому исследованию [14], основное удаление органических летучих происходит в интервале 150–350 °С, однако заметное выделение из ОИА восстановительных газов (в частности, водорода) происходит вплоть до 600 °С. Газы-восстановители могут частично восстанавливать как зарождающуюся высокоактивную аморфную оксидную фазу $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Y}_2\text{O}_3$, так и наноразмерные слои диоксида кремния на поверхности частиц Si_3N_4 с соответствующей потерей массы. При более высоких температурах не исключено взаимодействие с нитридом кремния высокодисперсной оксидной фазы по схемам превращения [15].

Таким образом, убыль массы в смеси нитрид кремния – ОИА за температурным пределом пиролиза ОИА при 500–700 °С следует отнести к взаимодействию между продуктами пиролиза ОИА и поверхностью частиц нитрида кремния.

РФА указывает на образование в отожженном при 850 °С образце смеси нитрид кремния – ОИА силлиманита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, алюмината иттрия YAlO_3 и даже Al_2Y_3 (рис. 4, а), что подтверждает протекание восстановительных процессов в смеси.

Согласно кривой ТГА (см. рис. 3), в интервале 1150–1500 °С происходит незначительный рост массы образца (~3,5 %) с образованием β -сиалона $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{O}_3\text{N}_5$ (что коррелирует с данными, полученными в публикации [16] для сиалона того же состава), сопровождающимся поглощением тепла (см. рис. 3), а также алюмината иттрия $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, тридимита SiO_2 и свободного кремния (рис. 4, б).

Проведение отжига заготовок смеси нитрид кремния – ОИА на воздухе при 730 °С, по-видимому, способствует устранению влияния восстановительной атмосферы при пиролизе ОИА: в составе смеси обнаружены α - Si_3N_4 и алюминат иттрия AlYO_3 (рис. 4, в). После спекания в керамике присутствует только β - Si_3N_4 (рис. 4, г).

На рис. 5 показана микроструктура шлифа спеченной керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА. При этом измеренная закрытая пористость керамики на краю образца имеет величину 0,049 %, в центре — 0,59 %. Такие показатели приводят к высокому классу чистоты полированной поверхности (рис. 6, а), соответствующей на приведенной дорожке измерения классу G3. Однако при попадании иглы профилометра-профилографа в пору класс точности значительно снижается (рис. 6, б).

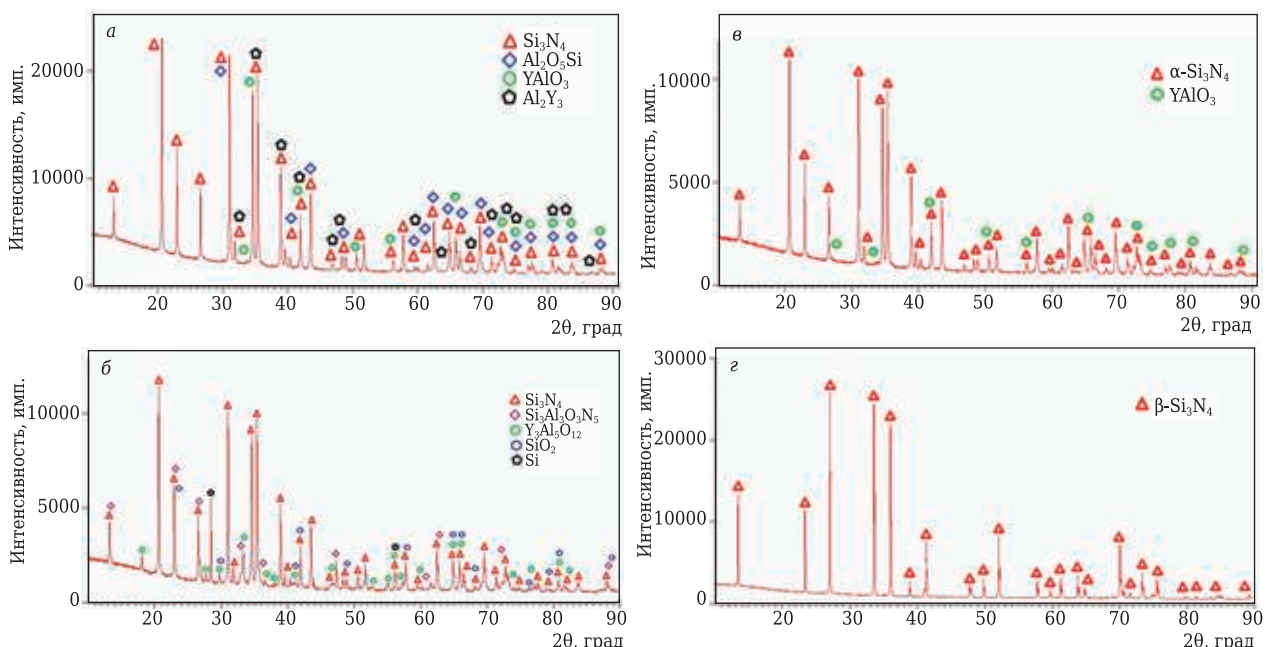


Рис. 4. Дифрактограмма материала заготовки смеси нитрид кремния – ОИА после отжига при 850 °С (а) и 1500 °С (б) в вакууме, при 730 °С на воздухе (в) и после спекания при 1800 °С (г)

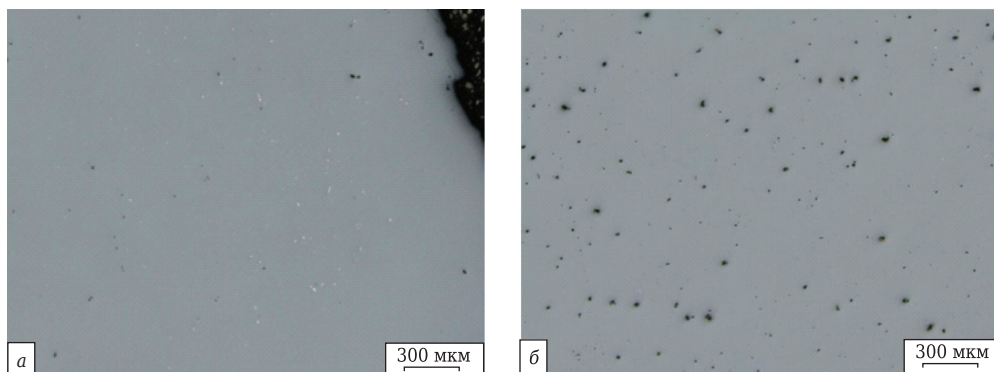


Рис. 5. Микроструктура шлифа спеченной керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА на краю (а) и в центре образца (б)

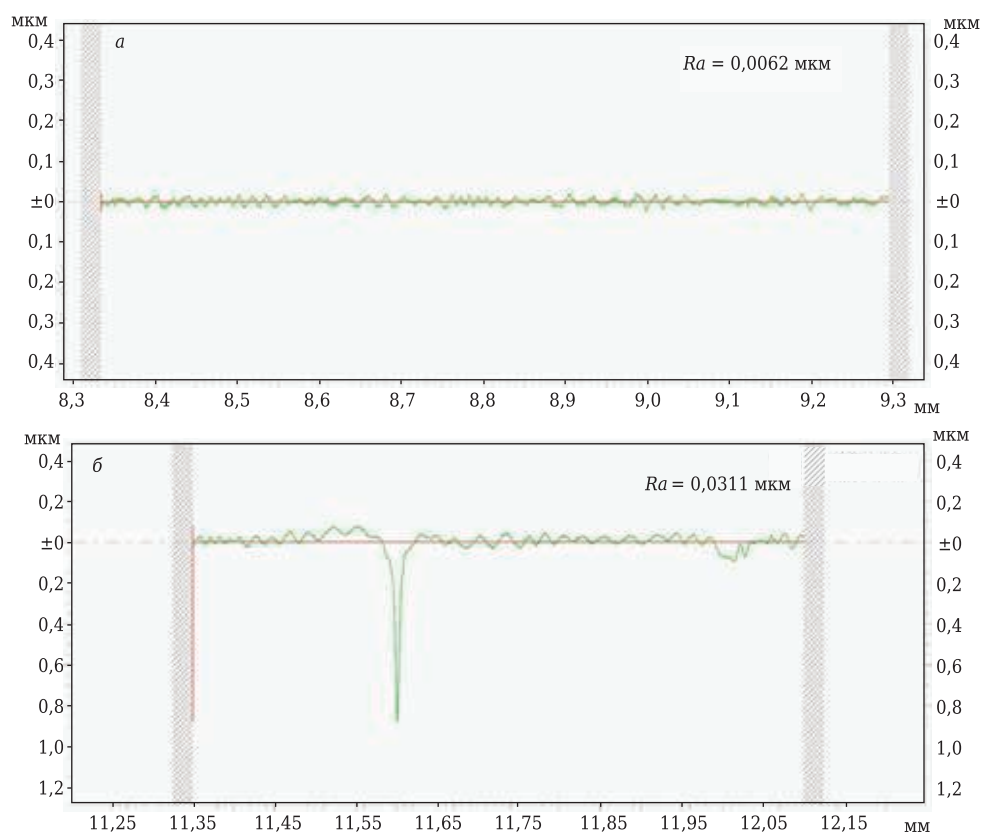


Рис. 6. Измерение шероховатости на краю поверхности шлифа керамики, полученной из смеси нитрид кремния – ОИА: а — беспористый участок; б — участок с единичными порами

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенными исследованиями показано, что введение в порошок нитрида кремния органоиттрийоксаналюмоксана взамен оксидных порошков обеспечивает:

- высокую степень однородности шихты, в которой продукты разложения ОИА взаимодействуют с диоксидом кремния на поверхности частиц нитрида кремния и с самим Si_3N_4 в ходе спекания, что выражается, в частности, в убыли массы смеси нитрид кремния – ОИА за пределами температурной границы пиролиза олигомера в интервале 500–700 °С;

- значительно более низкую температуру полного пиролиза ОИА-добавки (730–750 °С) в смеси с нитридом кремния по сравнению со смесью Si_3N_4 -алкоксидов [11], полученной по золь-гель технологии (1200 °С);

- частичное восстановление аморфных оксидов алюминия, иттрия и кремния в смеси нитрид кремния – ОИА в ходе высокотемпературного отжига;

- обеднение оксидной фазы смеси нитрид кремния – ОИА (с учетом поверхностного слоя SiO_2 на частицах порошка Si_3N_4), что может при-

водить к повышенной пористости спеченной нитридокремниевой керамики;

– шероховатость полированной поверхности полученной керамики на уровне класса точности G3 по ГОСТ 32932–2014.

Полученные результаты позволяют использовать разработанную керамику, существующую в виде сферических заготовок требуемого размера, для получения высококачественных тел качения.

Библиографический список

1. **Матрёнин, С. В.** Техническая керамика : уч. пособие / С. В. Матрёнин, А. И. Слосман. — Томск : Издательство ТПУ, 2004. — 75 с.
2. **Petzow, G.** Silicon nitride ceramics. High performance non-oxide ceramics II / G. Petzow, M. Herrmann // Structure and Bonding. — 2002. — Vol. 102. — P. 48–166.
3. Химическая технология керамики ; под ред. проф. И. Я. Гузмана. — М. : ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
4. **Андреевский, Р. А.** Нитрид кремния и материалы на его основе / Р. А. Андреевский, И. И. Спивак. — М. : Металлургия, 1984. — 136 с.
5. **Гришов, В. Л.** Современные технологии в порошковой металлургии / В. Л. Гришов, С. А. Котов, В. Н. Цеменко. — СПб. : Издательство Политехнического университета, 2010. — 385 с.
6. **ГОСТ 32932–2014.** Библиографическая запись. Подшипники качения. Шарики керамические. — М. : Стандартинформ, 2015. — 11 с.
7. **Перевислов, С. Н.** Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками для изделий конструкционного назначения : автореф. ... докт. техн. наук : 17.05.2018 / Перевислов Сергей Николаевич ; Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет). — СПб., 2018. — 203 с.
8. **Перевислов, С. Н.** Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками / С. Н. Перевислов // Стекло и керамика. — 2013. — № 7. — С. 34–38.

9. **Кириллов, А. В.** Влияние примеси железа на микроструктуру и свойства конструкционной керамики на основе нитрида кремния / А. В. Кириллов, Е. А. Богачев // Огнеупоры и техническая керамика. — 2021. — № 1/2. — С. 21–27.

10. **Кипарисов, С. С.** Порошковая металлургия / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. — М. : Металлургия, 1980. — 496 с.

11. **Борило, Л. П.** Синтез и физико-химические закономерности формирования золь-гель методом тонкопленочных и дисперсных наноматериалов оксидных систем элементов III – V групп : автореф. ... докт. хим. наук : 19.12.2003 / Борило Людмила Павловна ; Томский государственный университет. — Томск, 2003. — 29 с.

12. **Zabelina, A. A.** SiC composites containing carbon nanotubes and oxide additives based on organoelementoxanes. Preparation by spark plasma sintering / A. A. Zabelina, G. I. Shcherbakova, P. P. Faikov, E. V. Zharikov // Ceram. Int. — 2020. — Vol. 46, № 3. — P. 2786–2791.

13. **Щербакова, Г. И.** Особенности молекулярной структуры органохромоксантирийоксаналюмоксановых олигомеров / Г. И. Щербакова, М. К. Шаухин, А. Д. Кирилин, П. А. Стороженко // Известия Академии наук. Серия химическая. — 2021. — № 7. — С. 1275–1280.

14. **Варфоломеев, М. С.** Высокотермостойкая керамика на основе связующих алюмоиттриевого состава / М. С. Варфоломеев, В. С. Моисеев, Г. И. Щербакова, Н. С. Кривцова, Г. Ю. Юрков // Неорганические материалы. — 2015. — Т. 51, № 7. — С. 789–794.

15. **Макаров, Ю. И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов / Ю. И. Макаров. — М. : Машиностроение, 1973. — 216 с.

16. **Ивичева, С. Н.** Синтез оксонитридоалюмосиликатов (SiAlON) золь-гель методом / С. Н. Ивичева, Н. А. Овсянников, А. С. Лысенков, А. А. Климанин, Ю. Ф. Каргин // Журнал неорганической химии. — 2020. — Т. 65, № 12. — С. 1614–1625. ■

Получено 29.03.22

© А. В. Кириллов, Е. А. Богачев, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Международная выставка ММММ 2022 минерального сырья, металлов, металлургии, металлообработки в Дели, Индия



13th International Exhibition and Conference on Minerals, Metals, Metallurgy & Materials

25–27 августа 2022 г.

Нью-Дели, Индия

<http://mmmm-expo.com/en-GB>

Э. Э. Хабибулин¹, к. т. н. Б. Б. Хайдаров¹ (✉), Д. С. Суворов¹, Т. Б. Хайдаров²,
А. А. Козаев¹, Д. В. Лысов³, к. т. н. Д. В. Кузнецов¹

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

² ФГБОУ ВО «РЭУ имени Г. В. Плеханова», Москва, Россия

³ ООО «Функциональные наноматериалы», Москва, Россия

УДК 691.5:[669.054.82:669.168

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ НА ОСНОВЕ ШЛАКОВ ФЕРРОСПЛАВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Методом механохимической активации были изготовлены образцы цементного камня на основе шлаков феррохромового производства с добавками золы-уноса и портландцемента. Исследованы химический, фазовый и гранулометрический составы, удельная поверхность, морфология и прочностные характеристики опытных образцов.

Ключевые слова: феррохромовый шлак, цемент, бесклнкерные вяжущие материалы, зола-унос (ЗУ), портландцемент.

ВВЕДЕНИЕ

Использование металлургических шлаков особенно актуально в условиях увеличения темпов строительства. Это обусловлено экономической и экологической стороной вопроса, так как, по оценкам разных специалистов, около 90 % производимого мирового шлака скапливается в отвалах либо закапывается в землю, что ухудшает состав почвы [1].

Примером промышленных производств, отходы которых используют для изготовления строительных материалов, является производство феррохрома [2]. Отходами, в частности, являются самораспадающийся шлак, силикомарганец и кремнезем. Физико-химические свойства этих материалов стабильны во времени, что благоприятно для использования их в качестве минеральных высокодисперсных вяжущих порошков.

Наиболее перспективными ресурсами для получения строительных материалов являются отходы предприятий чугунолитейного и сталеплавленного производства, производства цветных металлов, а также шлаки энергетической и химической промышленности. Металлургическое производство связано с образованием значительного количества техногенных отходов

(шлаков, шламов, окислы, пыли газоочистки и др.), причем совершенствование металлургических технологий не всегда сопровождается сокращением объема этих отходов. Удельный выход шлака при производстве черного металла изменяется в широких пределах: в доменном производстве от 250 до 1000 кг/т чугуна, в сталеплавленном от 70 до 300 кг/т стали; в ферросплавном производстве он в несколько раз превышает выход выплавляемого металла. Так, при получении 1 т феррохрома образуется 2,5–3 т шлака при мировом годовом производстве феррохрома около 10 млн т.

Шлаковые терриконы занимают значительную часть многих предприятий. Так, на Актюбинском ферросплавном заводе площадь, занимаемая шлаками, составляет 47,5 га; на ней располагается 15 млн т отходов. Весь производственный комплекс, включая шлакоотвал, расположен на территории площадью 367,5 га. Учитывая налогообложение неэффективно используемых земель, предприятие расходует существенную долю прибыли на хранение завалов шлаковых отходов [3].

Использование шлаков феррохромового производства на данный момент ограничено их использованием в качестве крупного или мелкого наполнителя в бетонных смесях, что при нарастающем темпе производства феррохрома не способствует скорому высвобождению земельных участков, занятых шлаковыми терриконами. Известно, что шлаки могут быть использованы как минеральное вяжущее вещество при производстве строительных материалов. Однако



Б. Б. Хайдаров
E-mail: bekzod1991@mail.ru

состав выплавляемого феррохромового шлака представлен в основном карбонатом кальция, кварцем, силикатами магния и кальция, а также другими гидравлически инертными фазами, наличие которых не позволяет использовать этот вид шлака в качестве вяжущего. Тем не менее разработки рецептуры и технологического процесса с участием сушки, отжига и помола шлака для перевода инертных фаз в фазы, которые обладают вяжущими свойствами, возможны [4–10].

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использовали рафинированный шлак (РФШ) феррохромового производства, золу-унос (ЗУ) Рефтинской ГРЭС и портландцемент (ПЦ) марки М500 (табл. 1). ЗУ более чем на 60 % состоит из SiO_2 , в то время как ПЦ более чем на 60 % из CaO . При взаимодействии SiO_2 и CaO возможно образование силикатов кальция, которые способны вызвать заметное упрочнение искусственного камня на 28-е сут после затвердевания. Элементный состав исходного РФШ, мас. %: О 43,3, Са 31,2, Si 8,6, Mg 4,7, Cr 3,4, Al 1,5, Fe 0,6, С 5,8.

Для механической активации использовали лабораторную шаровую мельницу МШЛ-1 (рис. 1), предназначенную для помола материалов твердостью не более 7 единиц по шкале Мооса. Объем металлического размольного барабана 6 л. Мельница оснащена помольными барабанами вместимостью (в металлургии принята не «емкость агрегата», а «вместимость», а емкость — это лабораторный сосуд, например) от 0,5 до 16 л и пультом управления с частотным регулятором. Мельницу МШЛ-1 можно использовать для моделирования процессов мокрого или сухого помола в промышленных шаровых мельницах.

Мельница представляет собой жесткий металлический каркас с установленными двумя валами. Для устранения проскальзывания рабочего барабана валы обмотаны резиной и могут свободно вращаться. Один из валов соединен через передаточный ремень с электромотором и вращает барабан. Заполнение материалом осуществляется непосредственно в зафиксированный в вертикальном положении барабан, после чего он закрывается крышкой через прокладку. Для наибольшей эффективности помола барабан заполнен на 30 % объема мелющими телами и на 30 % материалом. Мелющие тела представляют собой корундовые шары диаметром 0,5–2,5 см. Для определения оптимальной длительности помола проведена серия экспериментов по варьированию временных интервалов при помоле одинаковой массы шлака. Образцы получали при длительности помола 6, 5, 4 и 3 ч. Гистограммы распределения частиц по размерам показаны на рис. 2. Гранулометрический

Таблица 1. Химический состав портландцемента и золы-уноса

Оксид	Содержание оксида, %	
	в ПЦ	в ЗУ
CaO	63,5	1,2
SiO ₂	21,4	64,5
Fe ₂ O ₃	4,2	2,8
Al ₂ O ₃	3,4	26,9
SO ₃	2,9	–
K ₂ O	1,2	–
MgO	0,6	0,7
Na ₂ O	0,1	–
TiO ₂	–	0,9

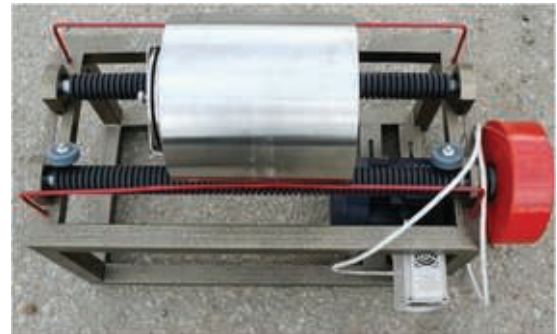


Рис. 1. Шаровая мельница МШЛ-1

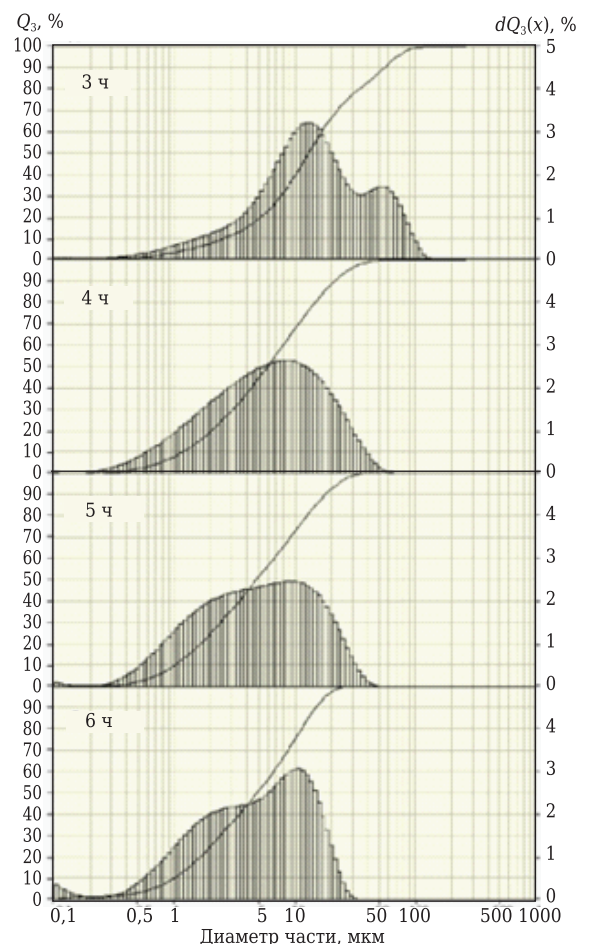


Рис. 2. Интегральные кривые и гистограммы распределения частиц РФШ, полученных при разной длительности помола (3, 4, 5 и 6 ч), по размерам

состав образцов приведен в табл. 2. Оптимальная длительность помола 4 ч.

Образцы, изготовленные из шлака без дополнительной термообработки, имеют низкий предел прочности при сжатии. Относительно высокие его значения (20–23 МПа) достигнуты путем введения в шлак щелочных растворов и ЗУ, а также большого количества ПЦ. Такие рецептуры не являются приемлемыми, так как будут иметь высокую конечную стоимость, а в случае применения щелочных растворов низкую технологичность.

Возможной причиной низкой гидравлической активности рассматриваемых шлаков является исходный фазовый состав, который включает более 40 % карбонатов кальция и магния, которые выступают в роли инертных компонентов при гидратации. Проведен отжиг шлака при 1000 °С в течение 6 ч для разложения карбонатов, присутствующих в его составе. Дифрактограммы исходного шлака, а также отожженных шлаков до и после помола показаны на рис. 3.

Образцы искусственного камня были изготовлены из минерального гидравлического вяжущего, полученного при совместной обработке ЗУ и ПЦ в мельнице МШЛ-1. Образцы содержали ПЦ в количестве 10, 20, 30, 40, 50 и 100 мас. %; отдельно были изготовлены образцы с содержанием ЗУ 10, 20 и 30 мас. %. Кроме того, были изготовлены образцы с содержанием ПЦ 30 и ЗУ 15 и 20 мас. %. Для изготовления минерального вяжущего необходимое

количество ПЦ, ЗУ и РФШ мололи в течение 8 ч в шаровой мельнице, после чего полученный порошок затворяли водой при постоянном перемешивании в лабораторном смесителе. Водоцементное соотношение для всех смесей было равным 0,4.

После затворения водой вяжущее укладывали в металлические формы в виде куба с ребром 2 см, предварительно смазанные машинным маслом. При укладывании смеси форма удерживалась на вибростоле в течение 2 мин для оптимального заполнения пор и удаления газовых пузырьков. Далее лабораторные образцы помещали вместе с формами с цементным тестом в климатическую камеру (температура камеры 22–24 °С, влажность не менее 90 %). Формы с образцами выдерживали в течение 1 сут, затем извлекали из климатической камеры и проводили распалубку. После распалубки одну половину образцов направляли на тепловлажностную обработку (ТВО), заключающуюся в 6-ч выдержке образцов при 100 °С и относительной влажности не менее 90 %, а другую половину образцов выдерживали в течение 28 сут в климатической камере.

С применением термогравиметрического анализа на установке SDT Q600 определяли влажность материала, кинетику протекания реакции при нагреве, а также идентифицировали химические соединения (при затруднении определения иными способами). Образцы нагревали до 1000 °С со скоростью 20 °С/мин.

Таблица 2. Гранулометрический состав опытных образцов

Длительность помола, ч	Размер частиц, мкм, не более						Удельная поверхность, см ² /см ³	Средний размер, мкм
	10	20	40	60	80	100		
3	2,5	5,2	10,1	16,6	34,6	96,5	13069	21
4	1,1	2,0	4,3	7,9	14,6	40,5	21231	9
5	1,0	1,6	3,4	6,7	12,6	32,0	24940	7
6	0,9	1,6	3,4	6,6	11,3	23,5	29850	6

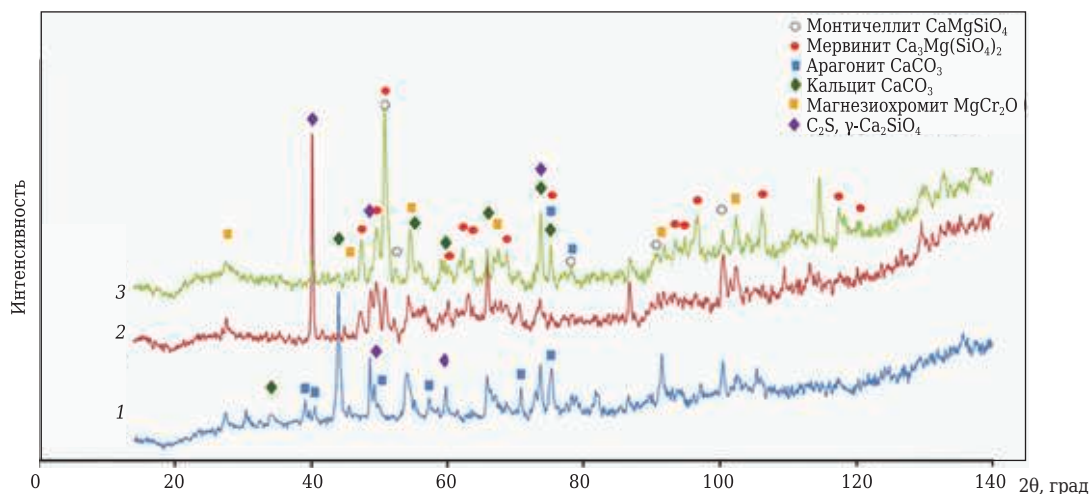


Рис. 3. Дифрактограммы исходного шлака (1) и шлаков после отжига (2) и помола с отжигом (3)

Гранулометрический состав частиц исследовали на лазерном анализаторе Fritsch Analysette 22 NanoТес. Предварительно объем порошковой пробы в количестве 1 см³ диспергировали в 150 мл дистиллированной воды с применением ультразвуковой обработки для достижения оптимальной гомогенности.

Количественный и качественный анализы фазового состава предварительно диспергированных порошковых проб образцов вяжущих материалов на основе РФШ проводили на дифрактометре «Дифрей 401».

Для анализа морфологии и структуры порошков использовали растровый электронный микроскоп Vega 3SB (Tescan), оснащенный приставкой для энергодисперсионного элементного микроанализа (Oxford Instruments). Перед началом исследований на предметный столик наклеивали углеродный токопроводящий скотч, на который наносили тонким слоем порошковую пробу образца.

С помощью испытательного гидравлического малогабаритного пресса ПГМ-100МГ4 анализировали предел прочности при сжатии образцов-кубов с ребром 20 мм. Скорость нагружения 0,6 МПа/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении комплексного исследования был проанализирован также фазовый состав используемых РФШ и ЗУ (рис. 4). Установлено, что в ЗУ присутствуют кварц, муллит и магнетит (см. рис. 4, б). При исследованиях была использована также рентгенофлуоресцентная спектроскопия, совмещенная с дифрактометрией.

В составе РФШ более 50 мас. % представляет собой смесь карбоната кальция двух разных модификаций (табл. 3). Это свидетельствует о том, что, предположительно, в результате взаимодействия имеющегося в исходном шлаке СаО

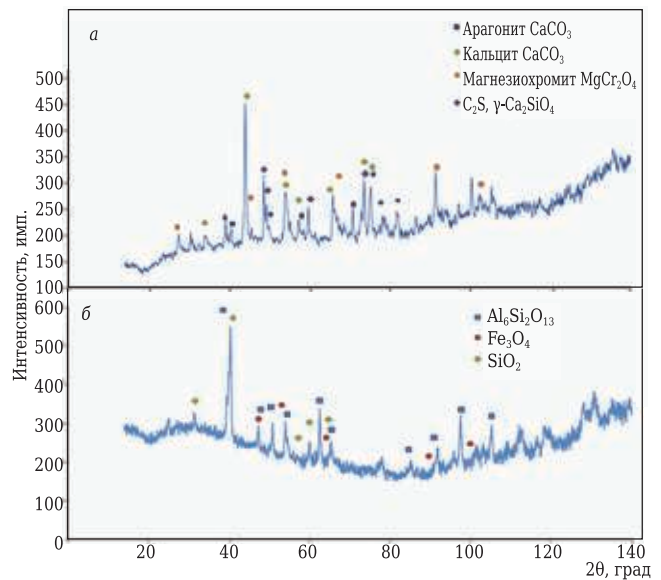


Рис. 4. Дифрактограммы исходного РФШ (а) и ЗУ (б)

Таблица 3. Количественный фазовый состав РФШ

Фаза	Содержание фазы, %	Фаза	Содержание фазы, %
Арагонит (CaCO ₃)	27,5	Шпинель (MgAl ₂ O ₄)	4,5
Кальцит (CaCO ₃)	26,9	Периклаз	3,2
Форстерит (Mg ₂ SiO ₄)	10,3	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	1,5
Кварц	8,7	Монтчеллит (CaMgSiO ₄)	1,4
γ-Ca ₂ SiO ₄	8,0	α-Cr	0,4
Магнезиохромит (MgCr ₂ O ₄)	7,6		

с влагой и углекислым газом из воздуха образуются фазы состава СаСО₃. Поскольку эти фазы не обладают вяжущими свойствами, был предложен метод разложения СаСО₃ путем отжига. Для определения оптимальной температуры отжига РФШ был проведен термогравиметрический анализ (рис. 5).

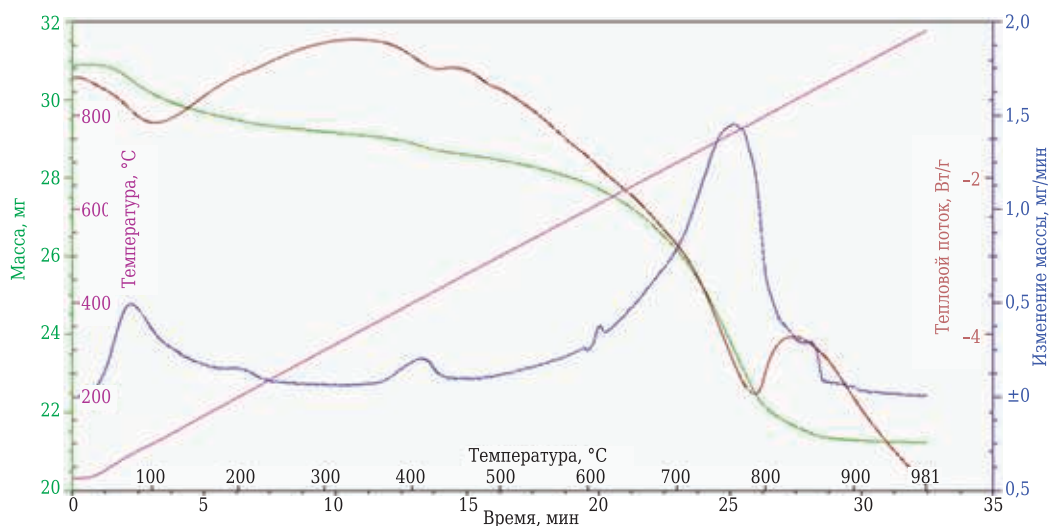


Рис. 5. Термогравиметрические кривые РФШ

Потери массы образца РФШ в интервале от комнатной температуры до 100 °С соответствуют удалению адсорбированной влаги. Влажность образца составляет 3,2 %. При 400 °С также отмечаются некоторые потери массы, соответствующие разложению остаточного гидроксида кальция. Существенные потери от 600 до 850 °С связаны с разложением значительного количества CaCO_3 и образованием CaO . Оптимальным температурным интервалом отжига шлака является интервал 900–1000 °С.

При помоле с последующим отжигом шлака в образцах образуется большое количество гидравлически инертного мервинита (см. рис. 3). В этой связи было принято решение сначала отжигать смеси, а затем производить помол. Дальнейшие результаты представлены для образцов, в состав которых входит шлак, прошедший предварительный отжиг.

При увеличении длительности помола до 5 ч наблюдается переизмельчение материала, сопровождающееся агрегированием и образованием комков, которые обладают высокой прочностью и непригодны для дальнейшей работы без дополнительной обработки. Образование

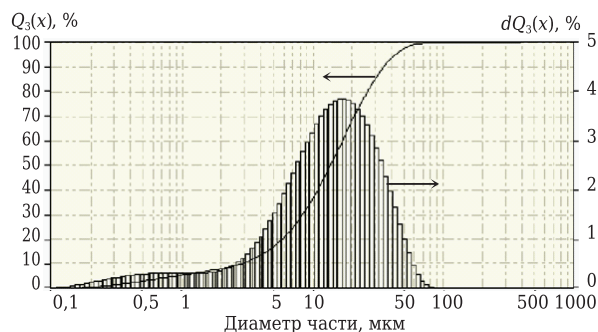


Рис. 6. Интегральная кривая и гистограмма распределения частиц ПЦ по размерам

таких агрегатов обусловлено существенным увеличением их удельной поверхности и появлением субмикронных частиц.

Средний размер частиц применяемого ПЦ составляет 17 мкм (рис. 6). Шлак представляет собой агрегаты частиц разных размеров (рис. 7). Форма частиц оскольчатая, размер частиц от нескольких долей до 50 мкм.

ПЦ состоит из оскольчатых частиц размерами от нескольких долей до 50 мкм, ЗУ — преимущественно из шаровидных частиц размерами от нескольких долей до десятков микрон (рис. 8).

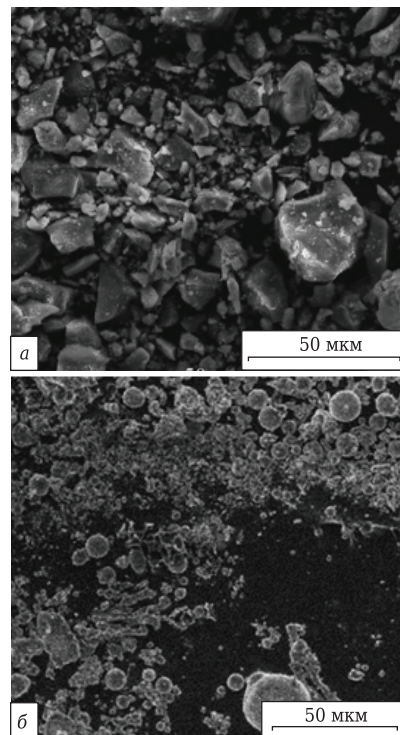


Рис. 8. Микрофотографии ПЦ (а) и ЗУ (б)

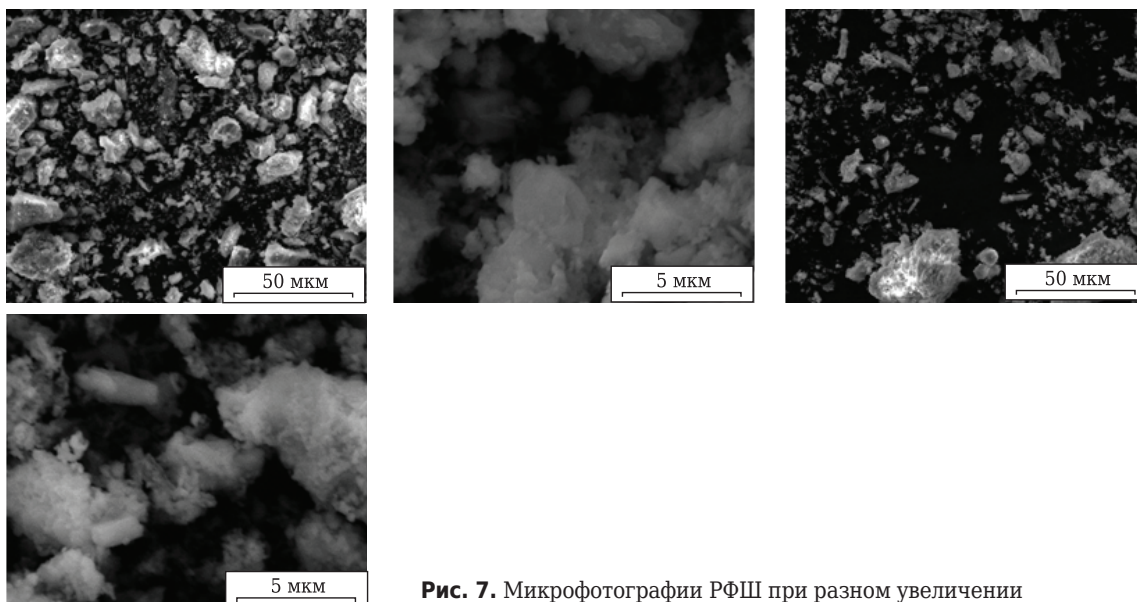


Рис. 7. Микрофотографии РФШ при разном увеличении

Образец состава 70 % РФШ и 30 % ПЦ показал максимальную прочность среди смесей, не прошедших отжиг (табл. 4). Увеличение количества ПЦ в смеси до 50 % практически не влияет на прочностные характеристики искусственных камней, поэтому в дальнейшем отжигали только смеси состава 70 % РФШ + 30 % ПЦ. Добавка 30 % ЗУ к РФШ значительно увеличивает прочность образцов из отожженной и неотожженной смеси после их выдержки в течение 28 сут по сравнению с образцами из РФШ без добавки. Последующее увеличение содержания ЗУ более 30 % приводит к избытку SiO_2 в составах, который без необходимого количества CaO не проявляет гидравлических свойств. Добавка ЗУ в смеси не повышает прочность образцов из-за избытка SiO_2 в конечных смесях.

Кажущуюся плотность опытных образцов определяли методом гидростатического взвешивания; результаты для образцов до отжига показаны в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Предложены рецептура и способ получения минерального вяжущего материала на основе феррохромового шлака, обеспечивающего марочность, сопоставимую с портландцементными марки М400.
- Исследованы элементный и фазовый составы шлаков и установлено, что количество карбоната кальция в пробах превышает 50 %.
- Результаты исследования фазового состава образцов после отжига демонстрируют процесс образования силикатов кальция, способных проявлять гидравлическую активность. Показано, что для получения этих фаз необходимо проведение отжига при 1000 °С с последующим помолем.

Добавка 30 % портландцемента к отожженному феррохромовому шлаку увеличивает предел прочности при сжатии образцов из шлака после 28-сут твердения до 54,9 МПа; при этом предел прочности при сжатии образцов из отожженного шлака без добавки активаторов составляет 20,6 МПа.

Проведение ТВО позволяет получить значение прочности при сжатии образцов, составляющее 60 % показателя прочности образцов после 28-сут твердения.

Библиографический список

- Степанова, Л. П. Влияние нетрадиционных удобрительных форм на биогенность и биологическую активность почвы / Л. П. Степанова, И. М. Тихойкина, В. С. Шамараева [и др.] // Вестник аграрной науки. — 2012. — Т. 37, № 4. — С. 7–14.
- Денисов, С. М. Производство феррохрома как источник повышенной опасности / С. М. Денисов //

Таблица 4. Предел прочности при сжатии опытных образцов, МПа

Состав образца	После ТВО		После 28-сут твердения	
	до отжига	после отжига	до отжига	после отжига
РФШ без добавки	10,6	17,1	8,4	20,6
РФШ с добавкой ПЦ:				
10 %	10,1	—	12,5	—
20 %	15,1	—	24,3	—
30 %	21,7	28,6	36,8	54,9
50 %	18,8	—	35,6	—
ПЦ без добавки	44,8	48,4	59,2	80,0
РФШ с добавкой ЗУ:				
10 %	7,8	—	6,9	—
20 %	20,7	20,1	22,7	25,8
30 %	20,1	17,3	31,3	24,0
РФШ с добавкой:				
30 % ПЦ +	22,3	25,2	14,2	23,1
+ 15 % ЗУ				
30 % ПЦ +	22,2	24,7	15,8	28,0
+ 20 % ЗУ				

Таблица 5. Кажущаяся плотность образцов из смесей РФШ, ПЦ и ЗУ до отжига, г/см³

Состав образца	После ТВО	После 28-сут твердения
РФШ без добавки	1,8	2,0
РФШ с добавкой ПЦ:		
10 %	1,9	1,9
20 %	1,8	2,0
30 %	2,1	2,3
50 %	1,9	2,0
ПЦ без добавки	2,3	
РФШ с добавкой ЗУ:		2,2
10 %	1,8	—
20 %	2,1	2,1
30 %	1,7	1,8
РФШ с добавкой:		
30 % ПЦ +	2,2	2,1
+ 15 % ЗУ		
30 % ПЦ +	2,1	2,0
+ 20 % ЗУ		

Промышленные и строительные технологии. — 2016. — № 6.

3. Саспугаева, Г. Е. Характеристика отходов производства Актюбинского ферросплавного завода / Г. Е. Саспугаева, Ж. Е. Акшабакова, К. М. Сатова // Наука и мир. — 2015. — Т. 3, № 4. — С. 71–73.

4. Мысик, В. Ф. Металлургия ферросплавов: технологические расчеты : учебное пособие / В. Ф. Мысик, А. В. Жданов, В. А. Павлов. — М. : Изд-во Уральского университета, 2018. — С. 11–246.

5. Panda, C. R. Environmental and technical assessment of ferrochrome slag as concrete aggregate material / C. R. Panda, K. K. Mishra, K. C. Panda [et al.] // Construction and Building Materials. — 2013. — Vol. 49. — P. 262–271.

6. Yaragal, S. C. Durability studies on ferrochrome slag as coarse aggregate in sustainable alkali activated slag/fly ash based concretes / S. C. Yaragal, B. C. Kumar, C. Jitin // Sustainable Materials and Technologies. — 2020.

7. **Andrews-Phaedonos, F.** Test methods for the assessment of durability of concrete / *F. Andrews-Phaedonos* // Concrete in Australia. — 2008.

8. **Kumar, C.** Ferrochrome ash — its usage potential in alkali activated slag mortars / *C. Kumar, S. C. Yaragal, B. B. Das* // Journal of Cleaner Production. — 2020.

9. **Al-Jabri, K.** Influence of nanometakaolin on thermo-physical, mechanical and microstructural properties of high-volume ferrochrome slag mortar / *K. Al-Jabri, H. Shoukry* // Construction and Building Materials. — 2018. — Vol. 177. — P. 210–221.

10. **Acharya, P. K.** Use of ferrochrome ash (FCA) and lime dust in concrete preparation / *P. K. Acharya, S. K. Patro* // Journal of Cleaner Production. — 2016. — Vol. 131. — P. 237–246. ■

Получено 01.11.21

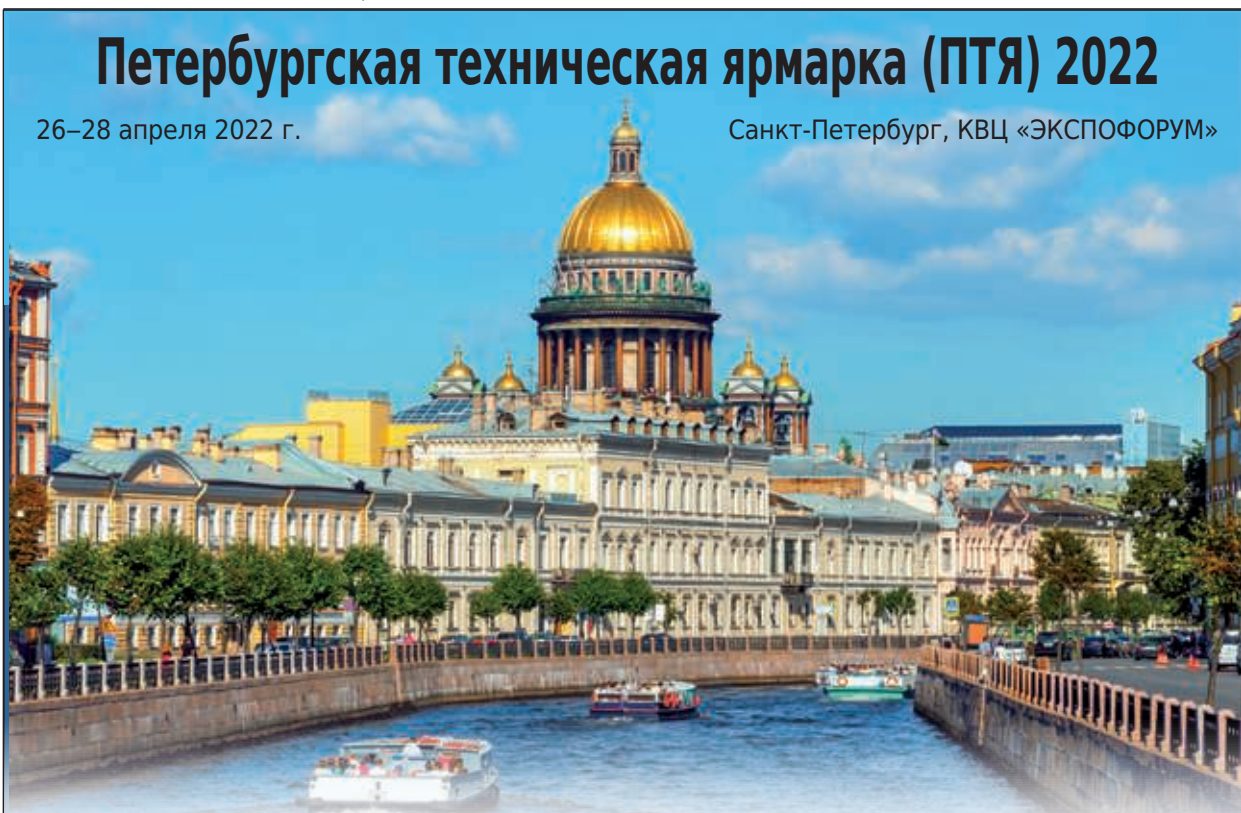
© Э. Э. Хабибулин, Б. Б. Хайдаров,
Д. С. Суворов, Т. Б. Хайдаров,
А. А. Козаев, Д. В. Лысов,
Д. В. Кузнецов, 2022 г.

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

Д. т. н. **Д. А. Иванов**¹ (✉), **Д. А. Тарасов**², к. т. н. **М. Н. Кудряш**²,
к. т. н. **Л. В. Федорова**¹

¹ ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт
(национальный исследовательский университет)», Москва, Россия
² ООО «Кит-Строй», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.798.2:666.762.11-492].001.5

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КЕРМЕТА $Al-\alpha-Al_2O_3$, ПОЛУЧЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОРУНДОВЫХ МИКРОСФЕР СПЕКАНИЕМ В ВАКУУМЕ

Кермет состава $Al-\alpha-Al_2O_3$ (90 об. %) был изготовлен с использованием полых корундовых микросфер (ПКМ) узкой фракции 40–70 мкм, полученных методом плазменной сфероидизации, и алюминиевой пудры марки ПАП-2. При жидкофазном спекании порошковых заготовок по границе раздела между ПКМ и ПАП-2 формировался адгезионный тип связи в результате кристаллизации эвтектического расплава $Al-Al_4C_3$ при охлаждении от температуры спекания. Полученный кермет обладал следующими свойствами: плотность 2,67–2,89 г/см³, открытая пористость 19–11 %, предел прочности при изгибе 47–70 МПа, при сжатии 100–150 МПа, микротвердость по Виккерсу 1550–1960 МПа, прочность при ударном изгибе $3,53 \cdot 10^3$ – $4,27 \cdot 10^3$ Дж/м², трещиностойкость 1,7–2,9 МПа·м^{1/2}. Разработанный материал может быть рекомендован в качестве абразивного инструмента для выравнивания поверхности деталей из металлов и сплавов на стадии финишной механической обработки.

Ключевые слова: кермет $Al-\alpha-Al_2O_3$, полые корундовые микросферы (ПКМ), алюминиевая пудра ПАП-2, плазменная сфероидизация, жидкофазное спекание, фрактограмма поверхности разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

Корундовые микросферы находят широкое применение в разных областях техники. Их используют в качестве наполнителей в полимерах и резине [1–3], в составе многофункциональных покрытий [4–6] и огнеупоров [7–9] для улучшения их эксплуатационных свойств.

Известны разные методы получения корундовых микросфер, которые в соответствии с технологическими условиями их получения могут содержать замкнутые газонаполненные полости. Такие микросферы получают с использованием подходов коллоидной химии [10–12], распылительной сушкой суспензий [12], гидротермальным синтезом [13, 14], раздувом струи алюмооксидного расплава [8]. Кроме того, для изготовления полых корундовых микросфер (ПКМ) проводят пиролиз аэрозоля, полученного

ультразвуковым распылением водного раствора алюминийсодержащей соли [15]. Получение ПКМ возможно за счет использования порошковой технологии, согласно которой на поверхности органической гранулы сферической формы (ядро) создают покрытие из алюмооксидного порошка (оболочка) с последующим выжигом ядра и спеканием оболочки [16].

Разработан также метод химического диспергирования алюминиевых сплавов, после завершения которого проводили термообработку полученного продукта на воздухе, обеспечивающую синтез ПКМ [17].

Следует отметить, что наиболее производительным считается метод плазменной сфероидизации алюмооксидного порошка [18]; при этом для генерации плазмы используют различные виды электрических разрядов: электродуговой, высокочастотный и сверхвысокочастотный [19, 20]. Кроме того, возможно проведение сфероидизации прекурсора в факеле пламени, образующегося при горении кислородно-метановой смеси [21].

В настоящее время значительное внимание разработчиков привлекают так называемые синтаксические пенопласты [22–28], в объеме которых совмещаются пористая матрица на



Д. А. Иванов
E-mail: dali_888@mail.ru

основе алюминия или его сплава с ПКМ. Такие материалы относятся к классу керметов, они обладают малой плотностью и демонстрируют повышенные упруго-пластические и демпфирующие свойства при статическом и ударном приложении нагрузки [22, 23, 25, 26]. Это позволяет использовать их в качестве защитных энергопоглощающих изделий и деталей в разных конструкциях. Эти материалы могут быть получены пропиткой под давлением заготовок из ПКМ расплавом на основе алюминия [25, 26, 28].

В настоящей работе изучены физико-механические свойства и особенности структуры кермета $\text{Al}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученного жидкофазным спеканием в вакууме порошковых заготовок из смеси алюминиевого порошка ПАП-2 с ПКМ, полученными методом плазменной сфероидизации. В этом случае жидкофазное спекание обеспечивалось за счет возникновения эвтектического расплава $\text{Al}-\text{Al}_4\text{C}_3$ [29, 30].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления кермета $\text{Al}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали полые корундовые микросферы узкой фракции 40–70 мкм (марка НСМ-70, производитель — предприятие «Кит-Строй», СПб.) и промышленно производимую алюминиевую пудру марки ПАП-2 (ГОСТ 5494–95), состоящую из чешуйчатых частиц субмикронной толщины [30].

Опытные образцы получали путем сухого смешивания ПАП-2 со сферическими частицами, прессования полученной порошковой смеси в стальной пресс-форме с варьированием давления прессования P в интервале 300–900 МПа и последующего жидкофазного спекания порошковых заготовок ПЗ в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при 650 °С в течение 1 ч. При этом использовали порошковую смесь, содержащую 70 об. % пудры ПАП-2 (V_1) и 30 об. % микросфер (V_2). При прессовании происходило значительное уплотнение пудры ПАП-2 в смеси, вследствие чего, по оценочным данным микроскопического анализа, соотношение $V_1 : V_2$ в спеченном кермете составляло 10 : 90.

Следует отметить, что дальнейшее снижение объемной доли ПАП-2 в порошковой смеси нецелесообразно, так как приводило к дискретному распределению ПАП-2 и, как следствие, к присутствию значительного количества контактов микросфера – микросфера без промежуточной разделяющей алюминиевой прослойки после прессования. Поэтому выбранное в эксперименте соотношение $V_1 : V_2$ определяет максимально возможное содержание микросфер в кермете.

Открытую пористость $P_{\text{отк}}$ и плотность ρ материала определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 2409–80. Предел

прочности при поперечном изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ оценивали на призматических образцах (10×10×50 мм) по ГОСТ 18228–94, при осевом сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ — на цилиндрических образцах диаметром 20 и высотой 30 мм по ГОСТ 4071.2–94 (ИСО 8895–86); испытания проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST–2300 (Германия) при скорости деформирования 1 мм/мин.

Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{Ic} определяли по ГОСТ 25.506–85. Для этого на призматических образцах (10×10×50 мм) создавали боковой надрез длиной, равной 0,5 высоты, с радиусом кривизны вершины надреза 50 мкм. Для деформирования образцов применяли 3-точечную схему нагружения на установке TIRATEST–2300 при скорости перемещения траверсы 0,15 мм/мин. Предел прочности при ударном изгибе KC определяли по ГОСТ 26528–98 на маятниковом копре Zwick HIT50P (Германия), микротвердость по Виккерсу HV — по ГОСТ 9450–76 на шлифах с использованием прибора Micromet 5101 (Япония) путем вдавливания алмазной пирамидки индентора под нагрузкой 0,5 Н.

Электронно-микроскопический анализ структуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) TESCAN Mira 3 (Чехия) с поверхности излома, с поверхности грани образца после химического травления 20 %-ной плавиковой кислотой и с поверхности шлифа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Установлено, что повышение давления прессования от 300 до 900 МПа приводит к возрастанию плотности от 2,67 до 2,89 г/см³, снижению открытой пористости от 19 до 11 % (рис. 1), к повышению физико-механических свойств материала: предела прочности при изгибе от 45 до 70 МПа, при сжатии от 100 до 150 МПа, микротвердости по Виккерсу от 1550 до 1960 МПа (рис. 2), а также предела прочности при ударном изгибе от $3,53 \cdot 10^3$ до $4,27 \cdot 10^3$ Дж/м² и трещиностойкости от 1,7 до 2,9 МПа·м^{1/2} (рис. 3).

Исследование структуры поверхностного слоя спеченных образцов после химического травления показало, что микросферы при приложении давления прессования в выбранном интервале (300–900 МПа) сохраняют свою целостность (рис. 4). Из этого следует, что улучшение физико-механических свойств определяется степенью уплотнения при прессовании алюминиевой прослойки из ПАП-2, равномерно распределенной между микросферами. В данном случае алюминиевая пудра ПАП-2 в исходной порошковой смеси выполняла функцию пластичной связки для микросфер, а также демпфирующей прослойки, обеспечивающей релаксацию напряжений, возникающих при приложении давления прессования.

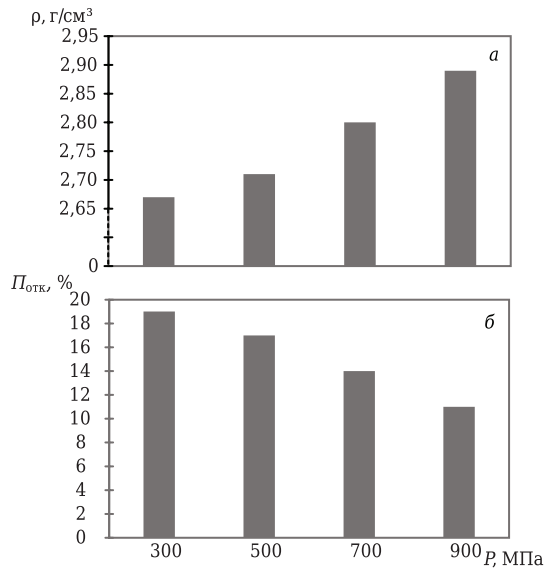


Рис. 1. Зависимости плотности (а) и открытой пористости (б) от давления прессования

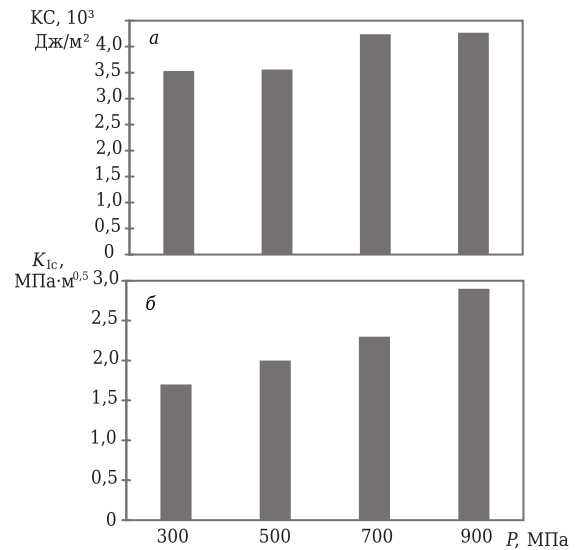


Рис. 3. Зависимости прочности при ударном изгибе (а) и трещиностойкости (б) от давления прессования

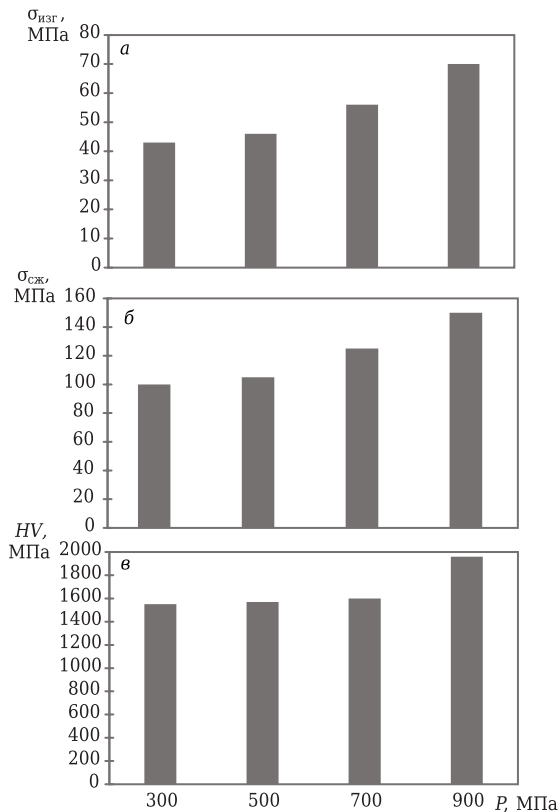


Рис. 2. Зависимости предела прочности при изгибе (а), при сжатии (б) и микротвердости (в) от давления прессования

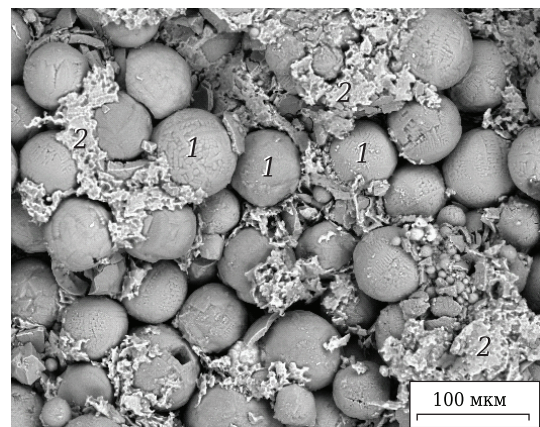


Рис. 4. Поверхность образца кермета $Al-\alpha-Al_2O_3$ (90 об. %) после химического травления: 1 — микросферы; 2 — связка из ПАП-2

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что разработанный кермет (№ 1) существенно уступает по прочностным характеристикам ($\sigma_{изг}$, $\sigma_{сж}$, K_{Ic} , KC) материалу из ПАП-2 без микросфер (№ 2). Это обусловлено тем, что микросферы в составе материала № 1 можно рассматривать как концентраторы напряжений, передающихся на алюминиевую прослойку при нагружении.

Кроме того, видно, что значения параметров кермета K_{Ic} , KC и HV сопоставимы с показателями этих свойств плотноспеченной алюмооксид-

Физико-механические свойства материалов

Кермет*	ρ , г/см ³	$P_{отк}$, %	$\sigma_{изг}$, МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	HV , МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	KC , 10 ³ Дж/м ²
№ 1	2,67–2,89	19–11	43–70	100–150	1550–1960	1,7–2,9	2,53–4,27
№ 2	2,60	1,2	400	292	660	18,0	70,0
№ 3	3,89	0	250	510	2000	3,0	5,0

* № 1 — разработанный кермет ($P = 300\div 900$ МПа). Для сравнения: № 2 — материал из ПАП-2 без микросфер ($P = 700$ МПа); № 3 — спеченная алюмооксидная керамика $\alpha-Al_2O_3$ (размеры кристаллов 20–100 мкм).

ной керамики (№ 3), поскольку лимитируются свойствами корундовых микросфер, содержание которых в кермете значительно (90 об. %). Следует отметить, что введение в состав алюминиевой связки (ПАП-2) корундовых микросфер приводит к значительному снижению пластичности кермета по сравнению с материалом из ПАП-2 без микросфер. Это подтверждается особенностью кривых деформирования образцов при осевом сжатии (рис. 5).

Анализ этих кривых показывает (см. рис. 5), что при нагружении кермета реализуется квазихрупкое разрушение: на участке $0a$ наблюдается линейно-упругая деформация, далее — на участке ab имеет место нелинейное деформи-

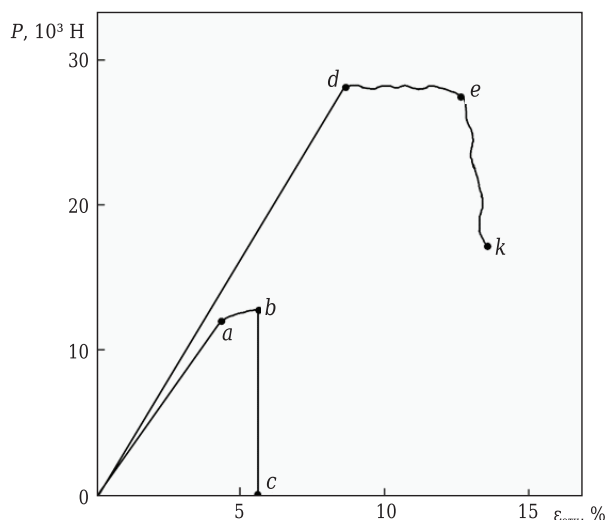


Рис. 5. Диаграммы деформирования образцов. P – ε — нагрузка–деформация при осевом сжатии: $0abc$ — для разработанного кермета; $0dek$ — для материала из ПАП-2 без микросфер

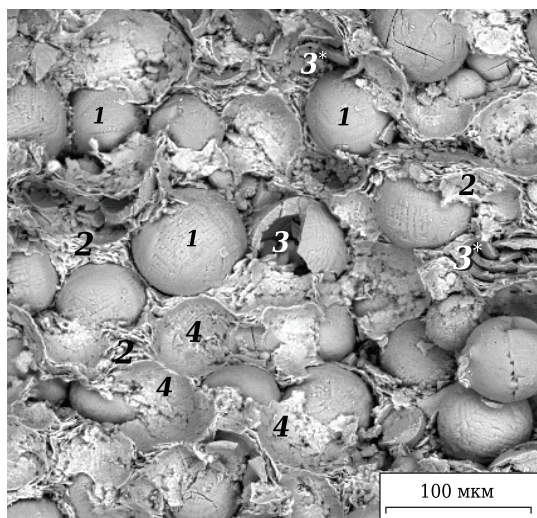


Рис. 6. РЭМ-фрактограмма поверхности разрушения кермета $Al-\alpha-Al_2O_3$ (90 об. %): 1 — целые микросферы; 2 — разрушенная связка из ПАП-2; 3 — вскрытая оболочка микросферы; 3* — осколки микросферы, разрушенной вследствие раздавливания; 4 — отпечатки микросфер в связке из ПАП-2

рование вследствие проявления некоторой пластичности, в точке b происходит скачок трещины (участок bc). Тогда как для материала из ПАП-2 после участка линейно-упругой деформации $0d$ наблюдается протяженная площадка de , обусловленная проявлением значительной пластической деформации, в точке e происходит медленное падение нагрузки (участок ek), сопровождающееся образованием в образце продольных трещин.

Очевидно, что снижение пластичности кермета закономерно в результате введения в его состав значительного количества высокотвердой хрупкой дисперсии в виде микросфер, которая определяет доминирующие свойства материала. Вследствие этого полученный кермет характеризуется сочетанием малой плотности (высокой пористости) со значительной твердостью при достаточно высоких показателях прочностных характеристик для пористого материала (см. таблицу).

Изучение РЭМ-фрактограмм поверхностей разрушения образцов кермета при сжатии (рис. 6) показало, что большая часть микросфер 1 не разрушается при прохождении фронта трещины через живое сечение материала. То есть разрушение кермета лимитируется в основном разрушением алюминиевой связки 2 из ПАП-2, на которую передаются повышенные напряжения от микросфер — концентраторов напряжений. При этом наблюдается незначительное количество разрушенных микросфер 3 за счет вскрытия оболочек с образованием внутренних полостей и острых кромок, а также вследствие раздавливания оболочек с образованием осколков 3*. Фиксируются также отпечатки (углубления) 4 в алюминиевой связке от микросфер, оставшихся в контрповерхности за счет их отрыва от связки при прохождении фронта трещины.

Можно полагать, что разрушение оболочек наблюдается в микросферах, у которых соотношение t/D (см. рис. 7) составляет некоторую

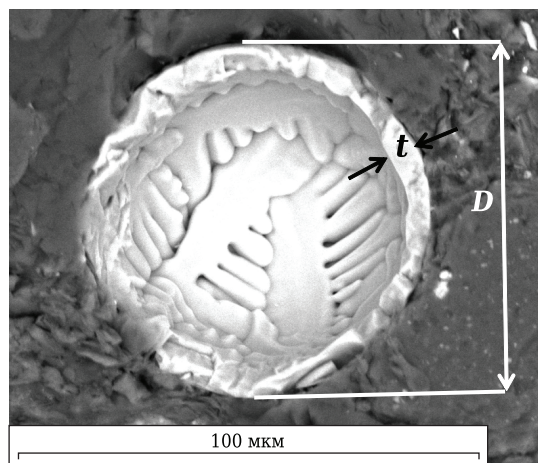


Рис. 7. Микросфера в сечении с поверхности шлифа: t — толщина оболочки (~5 мкм); D — диаметр (~70 мкм)

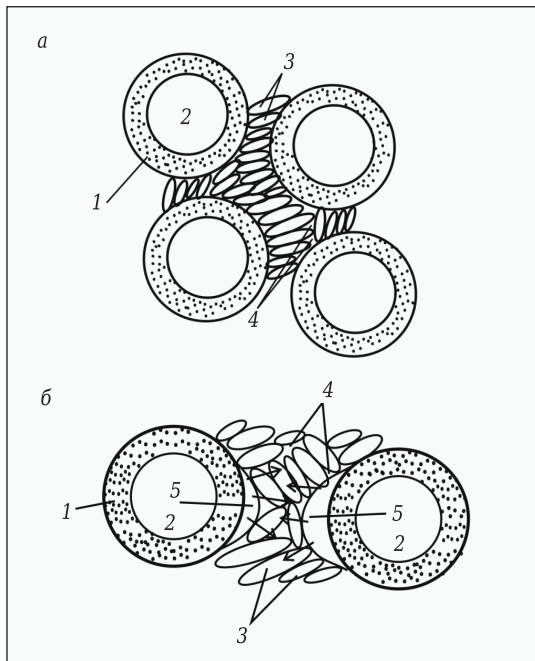


Рис. 8. Схематическое представление структуры материала на стадии прессования (а) и спекания (б): 1 — микрошеры (сечение); 2 — полость в объеме микрошеры; 3 — чешуйчатые частицы ПАП-2 в составе алюминиевой связки; 4 — щелевидные поры-микроазоры по границе частиц 3; 5 — микрополости, образующиеся в результате локального отрыва алюминиевой связки от микрошеры; стрелками показано направление перемещения алюминиевой связки вследствие усадки

критическую величину, при которой прочность микрошеры резко снижается и она теряет несущую способность. Авторами настоящей статьи установлено, что в используемой фракции корундовых микрошеры наиболее тонкостенными ($t = 5\div 7$ мкм) являются самые крупные микрошеры ($D = 70$ мкм), для которых параметр t/D варьируется от $7,14\cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} (см. рис. 7). Это значение можно считать критическим для микрошеры в составе данного кермета, поэтому наблюдалось их разрушение.

Механизм образования открытой пористости в структуре кермета (рис. 8) может быть представлен как локальный отрыв алюминиевой связки 3 (из чешуйчатых частиц ПАП-2) от каркаса из корундовых микрошеры 1 вследствие усадки в процессе жидкофазного спекания. В этом случае происходят формирование микрополостей 5 и образование щелевидных пор-микроазоров 4 по границе раздела чешуйчатых частиц ПАП-2. Предложенный механизм подтверждается результатами РЭМ (рис. 9). Следует отметить, что между микрошерами и алюминиевой связкой реализуется адгезионный тип связи [31] в результате кристаллизации эвтектического расплава $Al-Al_4C_3$ при охлаждении от температуры спекания.

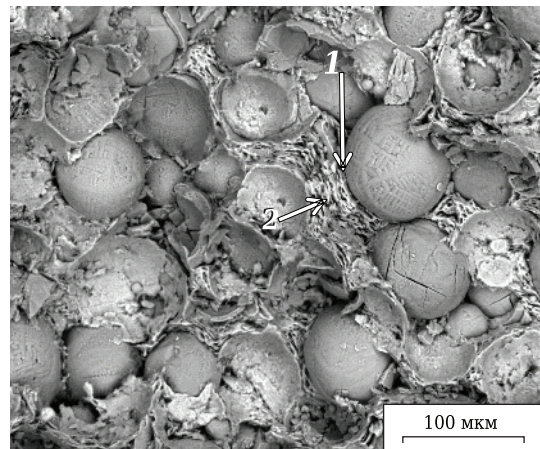


Рис. 9. Иллюстрация к механизму формирования открытой пористости в структуре кермета $Al-\alpha-Al_2O_3$: 1 — микрополость между микрошерами и связкой из ПАП-2; 2 — щелевидные поры-микроазоры между чешуйчатыми частицами ПАП-2

Таким образом, разработанный кермет можно рекомендовать для использования в качестве абразивного инструмента (так называемого «мягкого абразива») для выглаживания поверхности деталей из металлов и сплавов на стадии финишной механической обработки. При этом открытое поровое пространство позволит хорошо впитывать и удерживать алмазную пасту и смазочно-охлаждающую жидкость. В данном случае мягкая абразивная обработка будет достигаться за счет истирающего воздействия корундовых микрошеры совместно с выглаживающим воздействием алмазной пасты на поверхность обрабатываемой детали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Кермет состава $Al-\alpha-Al_2O_3$, изготовленный с использованием полых корундовых микрошеры узкой фракции 40–70 мкм, полученных методом плазменной сфероидизации, отличается сочетанием малой плотности (высокой пористости) со значительной твердостью при достаточно высоких показателях прочностных характеристик для пористого материала.

- Зафиксировано снижение пластичности кермета по сравнению с материалом из ПАП-2, что закономерно при содержании в кермете значительного количества высокотвердой хрупкой дисперсии в виде микрошеры.

- Изучение фрактограмм поверхностей излома образцов кермета показало, что преобладающая часть микрошеры не разрушается при прохождении фронта трещины через живое сечение материала, однако наблюдается разрушение незначительной части микрошеры, для которых соотношение толщины оболочки и диаметра составляет некоторую критическую величину, из-

меняющуюся в пределах от $7,14 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} . Эта критическая величина относится к наиболее тонкостенным (5–7 мкм) и самым крупным ($D = 70$ мкм) микросферам в структуре кермета, которые разрушались путем вскрытия оболочек с образованием внутренних полостей и раздавливанием с образованием осколков. В основном разрушение кермета лимитируется распространением фронта трещины по алюминиевой связке (ПАП-2) и отрывом из нее микросфер.

Методом РЭМ установлено, что открытое поровое пространство в структуре кермета образуется путем локального отрыва алюминиевой связки (из чешуйчатых частиц ПАП-2) от каркаса из корундовых микросфер вследствие усадки в процессе жидкофазного спекания. При этом формируются микрополости, а также ми-

кроазоры по границе раздела чешуйчатых частиц ПАП-2. Можно полагать, что между микросферами и алюминиевой связкой формируется адгезионный тип связи при кристаллизации эвтектического расплава $Al-Al_4C_3$.

Разработанный кермет можно использовать в качестве «мягкого» абразивного инструмента для выглаживания поверхности деталей из металлов и сплавов на стадии финишной механической обработки.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания вузам №11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

Библиографический список

1. **Zhu, W.** Effects of alumina hollow microspheres on the properties of water-borne polyurethane films / W. Zhu, Y. Cui, C. Li // J. Mater. Res. — 2018. — № 33. — P. 2486–2493.
2. **Павлычева, Е. А.** Разработка термостойкого полимерного композиционного материала для технической теплоизоляции / Е. А. Павлычева // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. — 2021. — № 7. — С. 51–55.
3. **Пат. 2690807 Российская Федерация, С 08 L 9/00.** Композиционная резиновая смесь для акустических покрытий / Михайлов Ю. М., Резников М. С., Мингазов А. Ш., Ушмарин Н. Ф., Сандалов С. И.; заявл. 19.06.18; опубл. 05.06.19, Бюл. № 16.
4. **Пат. 2482146 Российская Федерация.** Высокотемпературное теплозащитное покрытие / Григорьев Ю. А. — № 2011136161; заявл. 31.08.11; опубл. 20.05.13, Бюл. № 14.
5. **Солоненко, О. П.** Плазменная обработка и напыление порошков оксидов металлов, состоящих из полых сфер / О. П. Солоненко, И. П. Гуляев, А. В. Смирнов // Письма в ЖТФ. — 2008. — Т. 34, вып. 24. — С. 22–27.
6. **Pedraza, F.** Rheological behavior, synthesis and performance of smart thermal barrier coating systems based on hollow alumina / F. Pedraza, B. Rannou, G. Boissonnet [et al.] // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. — 2015. — Vol. 3, № 12. — P. 17–22.
7. **Zhenguei, Niec.** Fabrication of porous alumina ceramics using hollow microspheres as the pore-forming agent / Niec Zhenguei, Yuyi Lin // Journal of the KSMTE. — 2015. — Vol. 24, № 4. — P. 368–373.
8. **Красный, Б. Л.** Теплоизоляционный огнеупорный материал на основе полых корундовых микросфер / Б. Л. Красный, В. П. Тарасовский, А. Б. Красный [и др.] // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 29–31.
9. **Stonys, R.** Effects of hollow corundum microspheres additive on physical and mechanical properties and thermal shock resistance behavior of bauxite based refractory castable / R. Stonys, J. Malaiškieńė, J. Škamat, V. Antonovič // Materials. — 2021. — № 14. — P. 4736–4746.
10. **Chatterjee, M.** Hollow alumina microspheres from boehmite sols / M. Chatterjee, D. Enkhtuvshin, B. Siladitya // J. Mater. Sci. — 1998. — Vol. 33. — P. 4937–4942.
11. **Wei-Wei, Cai.** A facile one-step route to synthesize titania hollow microspheres with incontinuous multicavities / Cai Wei-Wei, Yang Hui, Guo Xing-Zhong // Chin. Chem. Lett. — 2014. — Vol. 25, № 03. — P. 441–446.
12. **Ai-Juan, Wang.** Recent progress on the fabrication of hollow microspheres / Wang Ai-Juan, Lu Yu-Peng, Sun Rui-Xue // Mater. Sci. Eng., A. — 2007. — Vol. 460/461 (8). — P. 1–6.
13. **Jiabin, Zhou.** Facile synthesis of alumina hollow microspheres via trisodium citrate-mediated hydrothermal process and their adsorption performances for p-nitrophenol from aqueous solution / Zhou Jiabin, Wang Lei, Zhang, Yu Jianguo // J. Colloid Interface Sci. — 2013. — (394). — P. 509–514.
14. **Yu-Xin, Miao.** Alumina hollow microspheres supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation: effect of the pretreatment atmospheres on catalytic activity and stability / Miao Yu-Xin // Gold Bull. — 2014. — № 47. — P. 275–282.
15. **Kato, T.** Preparation of hollow alumina microspheres by ultrasonic spray pyrolysis / T. Kato, T. Masamutsu, S. Keigo [et al.] // J. Ceram. Soc. Jpn. — 2002. — Vol. 110, № 3. — P. 146–148.
16. **Kato, T.** Fabrication of hollow alumina microspheres via core/shell structure of polymethylmethacrylate / alumina prepared by mechanofusion / T. Kato, H. Ushijima, M. Katsumata. // J. Mater. Sci. — 2002. — № 37. — P. 2317–2321.
17. **Васин, А. А.** Структура и свойства керамики из порошков, полученных химическим диспергированием алюминий-магниевого сплава с повышенным содержанием магния: дис. ... канд. техн. наук / Васин А. А. — М., 2015. — 165 с.
18. **Пат. 2663886 Российская Федерация, С 03 В 19/1075, С 03 В 19/109.** Способ получения полых микросфер оксидов металлов / Тарасов А. А., Кудряш М. Н., Тарасов Д. А.; заявл. 24.01.17; опубл. 13.08.18, Бюл. № 23.
19. **Цветков, Ю. Н.** Получение порошков в плазменных реакторах на базе электродугового плазмотрона / Ю. Н. Цветков, А. В. Самохин, Н. В. Алексеев, Ю. В. Астахов, М. А. Синайский, Д. Е. Кирпичев, А. А. Фадеев (сб. науч. трудов Ин-та металлургии и материаловедения).

дения им. А. А. Байкова). — М. : Интерконтакт Наука, 2018. — 644 с.

20. **Туманов, Ю. Н.** Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах / Ю. Н. Туманов. — М. : Физматлит, 2010. — 968 с.

21. **Kraxner, J.** Hollow polycrystalline YAG microspheres by flame synthesis / J. Kraxner, J. Chovanec, K. Haladejová [et al.] // Mater. Lett. — 2017. — Vol. 204. — P. 181–183.

22. **He, M. Y.** On the mechanics of microballoon — reinforced metal matrix composites / M. Y. He, B. Wu, F. W. Zok // Mech. Mater. — 1995. — Vol. 20, № 4. — P. 315–328.

23. **He, M. Y.** Influence of thermal expansion mismatch on residual stresses and flow response of microballoon composites / M. Y. He, M. Kiser, B. Wu, F. W. Zok // Mech. Mater. — 1996. — Vol. 23, № 2. — P. 133–146.

24. **Tao, X. F.** Al matrix syntactic foam fabricated with bimodal ceramic microspheres / X. F. Tao, L. P. Zhang, Y. Y. Zhoe // Materials and Desing. — 2009. — Vol. 30, № 7. — P. 2732–2736.

25. **Balch, Dorian K.** Plasticity and damage in aluminum syntactic foams deformed under dynamic and quasi-static condition / Dorian K. Balch, John G. O Dwyer, George T. Gray, David C. Dunand // Mater. Sci. Eng., A. — 2005. — A391. — P. 408–417.

26. **Santa Maria, J. A.** Al–Al₂O₃ syntactic foams. Part I: Effect of matrix strength and hollow sphere size on the quasi-static properties of Al–A206/Al₂O₃ / J. A. Santa Maria, B. F. Schultz, J. B. Ferguson, P. K. Rohatgi // Mater. Sci. Eng., A. — 2013. — A582. — P. 415–422.

27. **Ferguson, J. B.** Al–Al₂O₃ syntactic foams. Part II: Predicting mechanical properties of metal matrix syntactic foams reinforced with ceramic spheres / J. B.

Ferguson, J. A. Santa Maria, B. F. Schultz, P. K. Rohatgi // Mater. Sci. Eng., A. — 2013. — A582. — P. 423–432.

28. **Orbulov, Imre Norbert.** Microstructure of metal-matrix composites reinforced by ceramic microballoons / Imre Norbert Orbulov, Kornél Májliger // Mater. Technol. — 2012. — Vol. 46, № 4. — P. 375–382.

29. **Ivanov, D. A.** Investigation of physical-mechanical properties and structure of layered cermet Al–Al₂O₃–Al₄C₃ / D. A. Ivanov // Refract. Ind. Ceram. — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 393–398.

Иванов, Д. А. Изучение физико-механических свойств и структуры слоистого кермета Al–Al₂O₃–Al₄C₃ / Д. А. Иванов // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 45–50.

30. **Ivanov, D. A.** The structure and phase composition of the cermet charge in the Al–Al₂O₃ system obtained using mechanical processing of aluminum powder in a planetary ball mill / D. A. Ivanov, G. E. Val'vano, T. I. Borodina // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 3. — P. 324–331.

Иванов, Д. А. Структура и фазовый состав керметной шихты в системе Al–Al₂O₃, полученной механической обработкой алюминиевого порошка в планетарной мельнице / Д. А. Иванов, Г. Е. Вальвано, Т. И. Бородин // Новые огнеупоры. — 2021. — № 6. — С. 31–38.

31. **Иванов, Д. А.** Композиционные материалы : уч. пособ. для вузов / Д. А. Иванов, А. И. Ситников. — М. : Юрайт, 2019. — 253 с. ■

Получено 21.02.21

© Д. А. Иванов, Д. А. Тарасов,
М. Н. Кудряш, Л. В. Федорова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

ТЕМАТИКА:

- ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ;
- МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И НОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА;
- УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ;
- НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ СОЗДАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ, ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ;
- СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, В ТОМ ЧИСЛЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ, МАТЕРИАЛОВ;
- МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

7–9 июня 2022 г.

Москва, г. Троицк

www.ruscarbon.org/

Д. Т. Н. С. Н. Перевислов¹ (✉), И. Е. Арлашкин², А. С. Лысенков³

¹ ФГБУН «Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова РАН», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Санкт-Петербург, Россия

³ ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова Российской академии наук», Москва, Россия

УДК 546.82'261:666.9.017

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Ti_3SiC_2

С использованием разных исходных компонентов синтезирован сложный карбид титана–кремния состава Ti_3SiC_2 в высокотемпературной печи при 1400 °С в течение 1 ч и методом горячего прессования при температуре 1350 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин. Методом Ритвельда вычислено содержание Ti_3SiC_2 , достигающее при горячем прессовании компонентов Ti : Si : TiC в соотношении 1 : 1,2 : 1,8 98,6 об. %. Исследованы микроструктура и фазовый состав горячепрессованных материалов, а также физико-механические характеристики спеченных и горячепрессованных материалов на основе Ti_3SiC_2 .

Ключевые слова: МАХ-фазы, горячее прессование, синтез Ti_3SiC_2 , метод Ритвельда, физико-механические характеристики.

ВВЕДЕНИЕ

МАХ-фазы и материалы на их основе проявляют уникальные свойства, характерные как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; повышенную прочность; превосходную коррозионную стойкость в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; высокую температуру плавления; легко подвергаются механической обработке и являются достаточно стабильными до 1000 °С и выше [1]. Материалы на основе МАХ-фаз могут использоваться в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности, поэтому чистота и содержание МАХ-фаз в конечном продукте являются важнейшими факторами, влияющими на конечные свойства материала.

Сложный карбид титана–кремния (Ti_3SiC_2) — одна из наиболее распространенных МАХ-фаз [2–7]. Этот материал является легким (плотность 4,52 г/см³) и относительно мягким (HV 4 ГПа),

имеет высокие температуру плавления (3200 °С) и модуль упругости (322 ГПа) и может составлять конкуренцию стандартным реакционно-спеченной и жидкофазно-спеченной керамике на основе B_4C и SiC [8–14] в качестве конструкционного материала. Плотные материалы состава Ti_3SiC_2 можно синтезировать разными способами: химическим осаждением из газовой фазы (CVD) [15], самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (SHS) [16], горячим прессованием (HP) [17]. Показано [4, 18], что Ti_3SiC_2 с высоким содержанием основной фазы (98,0 об. %) можно получить горячим изостатическим прессованием (HIP) из смесей порошков Ti + SiC + C, Ti + Si + C и Ti + Si + TiC при высокой температуре (1400–1600 °С) в течение длительного времени, а материалы с содержанием Ti_3SiC_2 98,5 об. % — методом искрового плазменного спекания (SPS) из разных порошковых реагентов [3–7, 19].

Ранее [20–22] были синтезированы МАХ-фазы состава Ti_3SiC_2 методами высокотемпературного спекания и горячего прессования при разных исходных компонентах и их соотношении, а также при разных технологических режимах спекания; исследована их структура, смоделированы условия формирования гомогенного материала

Цель настоящей работы — изучение физико-механических свойств материалов на основе



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

МАХ-фаз состава Ti_3SiC_2 , синтезированных и консолидированных методом высокотемпературного спекания и горячего прессования из разных исходных компонентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных компонентов использовали следующие порошки: Ti (марка ПТМ-1, содержание основной фазы 99,0 %, фирма «Плазмотерм», Россия); Si (содержание основной фазы 99,8 %, $d < 20$ мкм, фирма «Плазмотерм», Россия); SiC (марка М5, $d_{0,5} = 3,7$ мкм, Волжский абразивный завод, Россия); TiC (содержание основной фазы 99,5 %, $d = 3\div 5$ мкм, фирма «Плазмотерм», Россия); $TiSi_2$ (содержание основной фазы 99,85 %, $d = 10,5$ мкм, фирма «Плазмотерм», Россия); TiH_2 (марка А100, содержание основной фазы 99,3 %, $d = 100$ мкм, фирма «Плазмотерм», Россия); углерода (марка К-354, ТПК «Инфрахим», Россия). Размер исходных и измельченных частиц порошков определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 3000. Исходные порошки (кроме углерода) измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из высокоплотного карбида кремния в среде изопропилового спирта до $d = 0,8\div 1,0$ мкм. Содержание намотых мелющих тел составило не более 0,4 %, что учитывалось при расчете составов исходных компонентов.

Измельченные порошки в необходимом соотношении перемешивали в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта в течение 12 ч, в качестве мелющих тел использовали шары из высокоплотного карбида кремния. Суспензии сушили до влажности 4–5 % и гранулировали просеиванием через сито с размером ячеек 100 мкм. Из порошков в металлических пресс-формах под давлением 80 МПа формовали образцы диаметром 25 и высотой 6 мм. Образцы сушили при 110 °С в течение 5 ч и термообработывали (процесс синтеза) при 1400 °С в высокотемпературной печи сопротивления СШВЭ 1,25/25 в вакууме с выдержкой 1 ч в среде Ar. Образцы для синтеза помещали в графитовые контейнеры с подсыпкой крупной фракции порошка карбида титана ($d = 20\div 40$ мкм), содержащей 3 мас. % Si. Подсыпка из порошка смеси TiC + Si при синтезе позволяет минимизировать испарение кремния из образцов. Часть спеченных материалов разрезали на образцы размерами $6\times 6\times (20\div 25)$ мм для определения физико-механических характеристик. Остальную часть спеченных материалов измельчали, из порошка методом горячего прессования на установке HP20-3560-20 (Thermal Technology, Inc.) спекали образцы диаметром 25 и высотой 6 мм при температуре 1350 °С и давлении 30 МПа в течение 15 мин.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофа-

зовый анализ проводили на дифрактометре Smartlab 3 (Rigaku) с Cu K α -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе VEGA 3 SBH (Tescan).

Для оценки содержания фазы Ti_3SiC_2 в спеченных образцах $W_{Ti_3SiC_2}$, об. %, использовали метод Ритвельда [23]:

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

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

Спеченные образцы поступали на пескоструйную обработку для удаления излишков кремния с поверхности материалов. Микроструктуру материалов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Vega 3 SBH (Tescan). Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) определяли на разрывной машине AG-300kNX (Shimadzu). Модуль упругости (E) и скорость распространения звука в материале (v) определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу (HV) определяли методом индентирования на микротвердомере ТП-7р-1 при нагрузке до 9,81 Н, критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}) рассчитывали, исходя из измерений длины трещин (a), исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке (P) по формуле

$$K_{Ic} = 0,073 \cdot P \cdot a^{1/2} / a^2. \quad (2)$$

Оборудование частично предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ (ТУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Синтез материалов на основе Ti_3SiC_2

На первой стадии спекания материалов выше 800 °С происходит синтез карбида титана состава TiC_x в результате взаимодействия углерода с Ti. Обогащенный кремнием $TiSi_2$ и обогащенный титаном Ti_5Si_3 синтезируются при 1115 и 1270 °С [21]; Ti_3SiC_2 начинает синтезироваться выше 1345 °С. В горячепрессованных образцах помимо Ti_3SiC_2 присутствуют TiC и SiC (рис. 1). При 1450 °С наблюдается сильное испарение кремния [20–22], приводящее к снижению содержания Ti_3SiC_2 и увеличению TiC. Чтобы восполнить недостаток кремния в спеченном материале, в исходную шихтовую смесь добавляли избыточное количество Si или кремнийсодержащих компонентов и уменьшали количество углерода (углеродсодержащего компонента). Синтез Ti_3SiC_2 происходит через несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: $TiC \rightarrow TiSi_2 \rightarrow Ti_5Si_3 \rightarrow Ti_5Si_3C_x \rightarrow Ti_3SiC_2$ (при 1385 °С).

В табл. 1 приведены количественное содержание и плотность продуктов синтеза, получен-

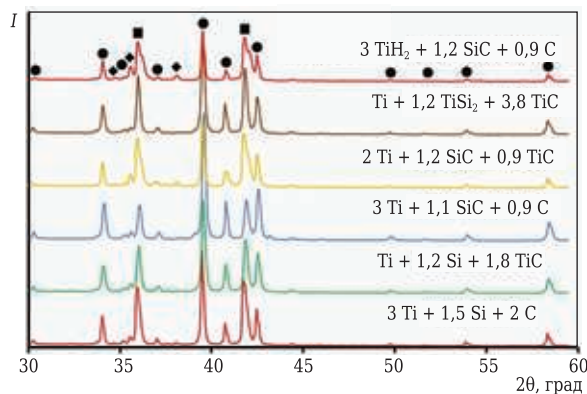


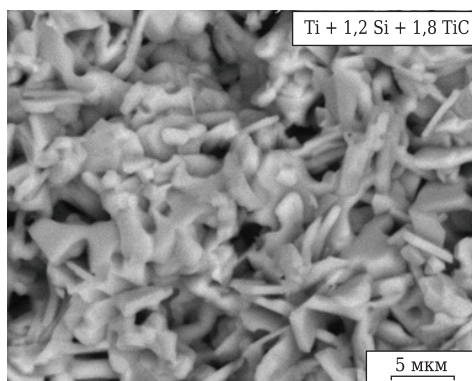
Рис. 1. Рентгенограммы образцов, синтезированных методом горячего прессования при температуре 1350 °C и давлении 30 МПа в течение 15 мин: ● — Ti_3SiC_2 ; ■ — TiC; ◆ — SiC

ных методом горячего прессования при 1350 °C, в зависимости от исходного соотношения компонентов. Количество фазы Ti_3SiC_2 в спеченном и горячепрессованном материале определяли по уравнению (1).

На рис. 2 показана микроструктура излома синтезированных образцов, полученных спе-

Таблица 1. Относительная плотность и содержание Ti_3SiC_2 в образцах, синтезированных методом горячего прессования

Соотношение исходных компонентов	Мольное отношение компонентов	Содержание Ti_3SiC_2 , об. %	Относительная плотность, %
Ti : Si : C	3 : 1 : 2	85,2	94,4
	3 : 1,2 : 2	91,1	98,0
	3 : 1,5 : 2	95,4	98,8
Ti : Si : TiC	1 : 1 : 2	96,1	98,4
	1 : 1,2 : 2	98,3	98,7
	1 : 1,2 : 1,8	98,6	99,3
Ti : SiC : C	3 : 1 : 1	96,0	95,2
	3 : 1,2 : 0,9	98,2	99,1
Ti : SiC : TiC	2 : 1 : 1	97,5	98,0
	2 : 1,2 : 0,9	98,3	98,5
Ti : TiSi ₂ : TiC	1 : 1 : 4	90,2	92,5
	1 : 1,2 : 3,8	95,9	97,4
TiH_2 : SiC : C	3 : 1 : 1	81,0	88,2
	3 : 1,2 : 0,9	88,1	94,3



канием при 1400 °C в течение 1 ч из исходных компонентов состава Ti + 1,2 Si + 1,8 TiC и 3 Ti + 1,2 SiC + 0,9 C. Вытянутые зерна Ti_3SiC_2 растут из частиц карбида титана; когда исходный Si полностью израсходуется, зерна Ti_3SiC_2 перестанут расти. Рост вытянутых зерен позволяет ожидать высокую пластичность МАХ-фаз и, соответственно, уровень прочностных свойств материалов на основе Ti_3SiC_2 .

Свойства материалов на основе Ti_3SiC_2

В отличие от карбидов кремния и титана уплотнение Ti_3SiC_2 происходит гораздо легче при более низкой температуре без спекающих добавок. В процессе спекания выше 1115 °C образуется сплав TiSi_2 , а затем при 1270 °C Ti_5Si_3 , способствующие уплотнению материалов и синтезу Ti_3SiC_2 . Как показано в статье [21], увеличение длительности высокотемпературной выдержки при спекании приводит к росту зерен Ti_3SiC_2 и плотности материала, однако после 5-ч спекания увеличивается испаряемость Ti_3SiC_2 до TiC и SiC, что приводит к повышению пористости и снижению уровня механических характеристик.

В табл. 1 приведены относительная плотность горячепрессованного материала и содержание в нем Ti_3SiC_2 . До горячего прессования образцы синтезировали в высокотемпературной печи, затем в порошки добавляли избыточное количество (по сравнению со стехиометрическим) кремния для уменьшения разложения Ti_3SiC_2 . В табл. 2 приведена плотность спеченных без давления и горячепрессованных материалов на основе Ti_3SiC_2 . Изменение размеров зерен при горячем прессовании незначительное; в основном зерна растут при синтезе в процессе высокотемпературного спекания. Спекание МАХ-материалов происходит в соответствии с двумя механизмами: на первой стадии (до температуры 1115 °C) по механизму реакционного спекания (образование TiC, SiC, TiSi_2 и Ti_5Si_3), затем частично по механизму жидкофазного спекания. Именно при этой температуре начинается уплотнение материала. При исходной пористости образцов 35–38 об. % синтез материалов в высокотемпературной

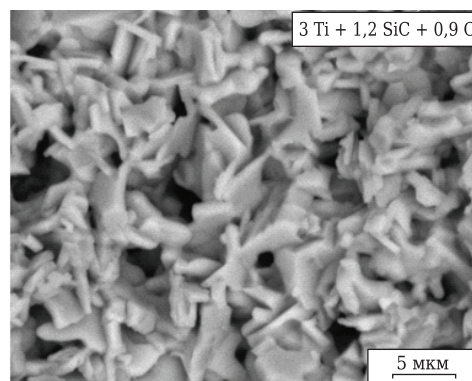


Рис. 2. Фрактограммы образцов, синтезированных при 1400 °C в течение 1 ч

печи при 1400 °С в течение 1 ч, например, состава 3 Ti + 1,1 SiC + 1,8 C, приводит к высокому уплотнению МАХ-фаз: плотность ρ 4,00 г/см³, пористость P 11,4 %; дополнительная термообработка и консолидация методом горячего прессования повышает плотность материала на основе Ti₃SiC₂ до 4,50 г/см³, т. е. пористость материала снижается до 0,6 % (см. табл. 2).

При повышении температуры спекания возрастает скорость испарения кремния. По данным [21], при 1600 °С практически весь Ti₃SiC₂ переходит в TiC, что сопровождается повышенной пористостью. Увеличение длительности спекания приводит к росту вытянутых зерен, армирующих материал, что повышает его механическую прочность.

Поскольку реакции синтеза (образование TiC, SiC, TiSi₂, Ti₅Si₃, Ti₅Si₃C_x и Ti₃SiC₂) являются сильно экзотермическими, в процессе спекания могут возникать высокие температурные градиенты, сопровождающиеся локальным повышением температуры на 150–300 °С. Поэтому характерные процессы жидкофазного спекания, плавления TiSi₂ и Ti₅Si₃ и начала разложения Ti₃SiC₂ (с испарением кремния) проходят при температурах ниже температуры плавления кремния.

Механические свойства материалов на основе Ti₃SiC₂, синтезированных методом спекания без давления и горячим прессованием, приведены в табл. 2. Плотность и пористость влияют на упругие и механические свойства материалов (см. табл. 2). Модуль упругости зависит от дефектов структуры спеченного и горячепрессованного материала (пор, микротрещин и др.). Более плотные горячепрессованные материалы характеризуются высоким модулем упругости. Такие зависимости

характерны также для прочности. Более плотные горячепрессованные материалы достигают высокого уровня прочности (см. табл. 2). Максимальный $\sigma_{изг}$ материала на основе Ti₃SiC₂, полученного из компонентов состава 2 Ti + 1,2 SiC + 1,8 TiC, составляет (831±5) МПа, что в 1,5 раза выше, чем у реакционно-спеченного карбида кремния.

Разрушение материала характеризуется интеркристаллитным механизмом, трещины огибают зерна Ti₃SiC₂, что определяет высокую трещиностойкость материала. Аналогичная тенденция характерна для реакционно-спеченных нитрида кремния [24]. Максимальные значения K_{Ic} достигаются у материалов с высоким содержанием МАХ-фазы, зерна которой армируют керамику, придавая ей значительную стойкость к распространению трещин (см. табл. 2).

Низкая твердость Ti₃SiC₂ объясняется, вероятнее всего, структурой МАХ-фаз, представляющих собой твердый раствор карбида кремния с повышенным содержанием углерода в титане. Ti₃SiC₂, обладающий преимущественно металлической связью, характеризуется меньшими упругостью и твердостью, но большей пластичностью и прочностью по сравнению с карбидами кремния и титана (см. табл. 2).

Положительные свойства МАХ-фаз: низкая температура синтеза и спекания, легкая обрабатываемость, малая усадка при спекании, отсутствие спекающих добавок, высокий уровень прочностных свойств – определяют их широкое применение в промышленности. Сравнительная характеристика горячепрессованного Ti₃SiC₂ со стандартными керамическими материалами — реакционно-спеченным карбидом кремния и спеченным карбидом титана приведена в табл. 3.

Таблица 2. Физико-механические характеристики спеченных и горячепрессованных материалов на основе Ti₃SiC₂

Исходный состав	ρ , г/см ³	P , %	E , ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
<i>Спеченные при 1400 °С материалы</i>						
3Ti + 1,5Si + 2C	3,71	18,0	159±4	286±15	–	–
Ti + 1,2Si + 2TiC	3,77	16,5	186±6	328±14	–	–
3Ti + 1,1SiC + 1,8C	3,99	11,7	205±5	406±9	5,1±0,2	–
2Ti + 1,2SiC + 1,8TiC	4,00	11,4	215±4	431±11	5,2±0,1	–
Ti + 1,2TiSi ₂ + 3,8TiC	3,64	19,5	136±7	219±9	–	–
3TiH ₂ + 1,2SiC + 0,9C	3,59	20,5	109±6	183±10	–	–
<i>Горячепрессованные при 1350 °С материалы</i>						
3Ti + 1,5Si + 2C	4,44	1,8	282±4	775±5	7,6±0,1	4,2±0,3
Ti + 1,2Si + 1,8TiC	4,48	1,0	290±7	814±5	8,0±0,2	4,4±0,2
3Ti + 1,1SiC + 1,8C	4,49	0,8	304±10	830±5	8,1±0,1	4,5±0,1
2Ti + 1,2SiC + 1,8TiC	4,50	0,6	310±8	831±5	8,2±0,1	4,7±0,2
Ti + 1,2TiSi ₂ + 3,8TiC	4,38	3,0	284±5	724±9	7,4±0,2	4,0±0,2
3TiH ₂ + 1,2SiC + 0,9C	4,34	4,1	261±6	663±5	6,9±0,1	4,0±0,2

Таблица 3. Механические характеристики разных керамических материалов

Материал	Температура спекания, °С	Спекающая добавка	ρ , г/см ³	P , %	E , ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	HV , ГПа
Ti ₃ SiC ₂	1350	–	4,50	0,6	310	831	8,2	4,7
SiC	1850	5 об. % YAG	3,21	1,5	420	550	5,8	22,0
TiC	1500	21 мас. % Co	5,80	0,1	430	1030	–	16,5

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены плотные материалы с высоким содержанием Ti_3SiC_2 методом горячего прессования при температуре 1350 °C и давлении 30 МПа в течение 15 мин. Синтез Ti_3SiC_2 происходит через несколько стадий, характеризующихся образованием промежуточных соединений: $\text{TiC} \rightarrow \text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3 \rightarrow \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}_x \rightarrow \text{Ti}_3\text{SiC}_2$ (при 1385 °C). Во всех образцах после синтеза присутствуют TiC и небольшое количество SiC. Избыток Si способствует более полному прохождению синтеза с образованием Ti_3SiC_2 . Максимальное содержание синтезируемого методом горячего прессования Ti_3SiC_2 достигает 98,6 об. %.

Микроструктура синтезированных материалов состоит из вытянутых зерен Ti_3SiC_2 , прорастающих из зерен TiC, что определяет их повы-

шенную прочность. Максимальная плотность достигнута у горячепрессованных материалов состава $2\text{Ti} + 1,2\text{SiC} + 1,8\text{TiC}$ (99,4 % теоретической плотности). Низкий уровень свойств композитов, полученных только высокотемпературным спеканием, объясняется малой уплотняемостью и, соответственно, высокой пористостью. Предел прочности при изгибе горячепрессованных материалов на основе Ti_3SiC_2 (до 831 МПа) в 2 раза выше, чем у реакционно-спеченного карбида кремния, и в 3 раза выше, чем у спеченного карбида титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056).

Библиографический список

1. **Медведева, Н. И.** Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti_3SiC_2 / Н. И. Медведева, А. Н. Еняшин, А. Л. Ивановский // Журнал структурной химии. — 2011. — Т. 52, № 4. — С. 806–822.
2. **Sarkar, D.** R-curve behavior of Ti_3SiC_2 / D. Sarkar, B. Basu, M. C. Chu [et al.] // Ceram. Int. — 2007. — Vol. 33, № 5. — P. 789–793.
3. **Sun, Z.** Ternary compound Ti_3SiC_2 : part I. Pulse discharge sintering synthesis / Z. Sun, Z. Zhang, H. Hashimoto [et al.] // Mater. Trans. — 2002. — Vol. 43, № 3. — P. 428–431.
4. **Zhang, Z. F.** Rapid synthesis of ternary carbide Ti_3SiC_2 through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders / Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto // Metall. Mater. Trans. A. — 2002. — Vol. 33, № 11. — P. 3321–3328.
5. **Zhang, Z. F.** A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder / Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto [et al.] // Scripta Mater. — 2001. — Vol. 45, № 12. — P. 1461–1467.
6. **Zhang, Z. F.** A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 from Ti/TiSi₂/TiC powder mixtures through pulse discharge sintering (PDS) technique / Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto [et al.] // Mater. Res. Innovations. — 2002. — Vol. 5, № 3/4. — P. 185–189.
7. **Zhang, Z. F.** Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti_3SiC_2 from Ti/SiC powders / Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Hashimoto [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 16. — P. 2957–2961.
8. **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.
9. **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 [et al.] // Glass Ceram. — 2017. — Vol. 74, № 1/2. — P. 4–47.
10. **Perevislov, S. N.** Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent / S. N.

Perevislov, I. B. Panteleev, A. P. Shevchik [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 58, № 5. — P. 577–582.

Перевислов, С. Н. Микроструктура и механические свойства LPSSIC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой / С. Н. Перевислов, И. Б. Пантелеев, А. П. Шевчик [et al.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 10. — С. 42–47.

11. **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.

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.

12. **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.

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.

13. **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 Ceram. — 2019. — Vol. 75, № 9/10. — P. 400–407.

14. **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.

Перевислов, С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора / С. Н. Перевислов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 49–54.

15. **Jacques, S.** Reactive chemical vapor deposition of Ti_3SiC_2 with and without pressure pulses: Effect on the ternary carbide texture / S. Jacques, H. Fakhri, J. C. Viala // Thin Solid Films. — 2010. — Vol. 518, № 18. — P. 5071–5077.

16. **Lis, J.** Ti_3SiC_2 -based materials prepared by HIP-SHS techniques / J. Lis, Y. Miyamoto, R. Pampuch [et al.] // Mater. Lett. — 1995. — Vol. 22, № 3/4. — P. 163–168.

17. **Gao, N. F.** Dense Ti_3SiC_2 prepared by reactive HIP / N. F. Gao, Y. Miyamoto, D. Zhang // J. Mater. Sci. Lett. — 1999. — Vol. 34, № 18. — P. 4385–4392.
18. **Li, J. T.** Fabrication of monolithic Ti_3SiC_2 ceramic through reactive sintering of $\text{Ti/Si}_2\text{TiC}$ / J. T. Li, Y. Miyamoto // J. Mater. Synth. Process. — 1999. — Vol. 7, № 2. — P. 91–96.
19. **Lyu, J.** Sintering of MAX-phase materials by spark plasma and other methods / J. Lyu, E. B. Kashkarov, N. Travitzky [et al.] // J. Mater. Sci. Lett. — 2021. — Vol. 56, № 3. — P. 1980–2015.
20. **Bykova, A. D.** Influence of synthesis parameters on density and phase composition of materials based on Ti_3SiC_2 / A. D. Bykova, V. V. Semenova, S. N. Perevislov [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2021. — Vol. 62, № 3. — P. 89–93.
21. **Perevislov, S. N.** The Ti_3SiC_2 MAX-phases as promising materials for high temperature applications: Formation under various synthesis conditions / S. N. Perevislov, T. V. Sokolova, V. L. Stolyarova // Mater. Chem. Phys. — 2021. — Vol. 267. — P. 124625.
22. **Perevislov, S. N.** Synthesis, structure, and properties of the Ti_3SiC_2 MAX phases obtained by hot pressing / S. N. Perevislov, V. V. Semenova, A. S. Lysenkov // Russ. J. Inorg. Chem. — 2021. — Vol. 66, № 8. — P. 1100–1106.
23. **Sun, Z.** Effect of Al addition on pressureless reactive sintering of Ti_3SiC_2 / Z. Sun, Y. Zou, S. Tada [et al.] // Scripta Mater. — 2006. — Vol. 55, № 11. — P. 1011–1014.
24. **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. ■

Быкова, А. Д. Влияние параметров синтеза на плотность и фазовый состав материалов на основе Ti_3SiC_2 / А. Д. Быкова, В. В. Семенова, С. Н. Перевислов [et al.] // Новые огнеупоры. — 2021. — № 2. — С. 30–34.

Получено 19.11.21
© С. Н. Перевислов, И. Е. Арлашкин,
А. С. Лысенков, 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:

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • 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 | <ul style="list-style-type: none"> • 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/>

Д. т. н. **А. Л. Галиновский**¹, д. т. н. **И. Н. Кравченко**^{2, 3} (✉),
д. т. н. **С. А. Величко**⁴, к. т. н. **В. В. Пирогов**⁵, **К. А. Терновских**¹,
С. Н. Цыпышева¹, **Цзя Чжэньюань**¹

¹ ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана (Национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

² ФГБУН «Институт машиноведения имени А. А. Благонравова Российской академии наук» (ИМАШ РАН), Москва, Россия

³ ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К. А. Тимирязева», Москва, Россия

⁴ ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н. П. Огарева», г. Саранск, Россия

⁵ ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», Москва, Россия

УДК 685.34.037:678.019.32

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕПЛАСТИКОВ

Приведены результаты ускоренных испытаний, касающиеся влияния климатических факторов на эксплуатационно-технические параметры и характеристики углепластиков. Основное внимание отводится термовлажностным испытаниям, тепловому старению, совместному периодическому изменению температуры и влажности, а также испытаниям с погружением в воду для проверки их физико-механических свойств и повышения качества. Результаты проведенных испытаний позволили установить, насколько и в какую сторону изменяются прочностные характеристики исследуемых материалов в сравнении с исходными.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы (ПКМ), углепластики, ускоренные климатические испытания, термовлажностные испытания, тепловое старение, механические параметры углепластиков.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ), в частности углепластики, являются наиболее перспективным классом материалов, используемым во многих отраслях [1–4]. Основными преимуществами, которыми обладают углепластики, являются низкая плотность и, как следствие, низкая масса конструкции, высокая прочность и др. [5–7]. Не случайно эти материалы используются и запланированы для внедрения в международную программу «Артемида» (Artemis), на всех аппаратах и ракетносителях, включая корабль Orion, космическую станцию Gateway

на орбите Луны, лунные спускаемые аппараты и даже скафандры астронавтов. Усовершенствованные композиционные материалы, так или иначе, будут применяться в строительстве всех компонентов программы. Эти же тенденции отмечаются и в области самолето- и вертолетостроения, причем для них особенно актуальным является изучение надежности узлов, изготовленных с использованием композиционных материалов в условиях комплексного воздействия климатических факторов.

Для наиболее успешной реализации потенциала композитов, входящих в состав конструкций, необходимо изучить влияние климатических факторов, которым подвергаются изделия как при эксплуатации, так и при хранении. В процессе эксплуатации изделия могут подвергаться таким видам климатического воздействия, как температура, относительная влажность воздуха, атмосферные осадки, солнечная радиация, циклическое изменение температуры окружающего воздуха и др. [8–10].



И. Н. Кравченко
E-mail: kravchenko-in71@yandex.ru

Действие этих факторов за весь жизненный цикл изделия (25–30 лет) может существенно ухудшить его прочностные характеристики. Для определения темпов и характера климатического старения материалов применяют натурные и ускоренные испытания. Несмотря на большую достоверность этих испытаний, их применение не всегда целесообразно, поскольку экспозиции могут длиться десятилетиями [11]. Поэтому актуальной проблемой является проведение ускоренных испытаний, позволяющих за относительно небольшой интервал времени получить достоверную информацию о состоянии материала в результате воздействия на него разных климатических факторов. Такой подход в науке в настоящее время является преобладающим.

Цель настоящих исследований заключается в оценке результатов ускоренных испытаний влияния климатических факторов на изделия аэрокосмической техники из ПКМ. В настоящее время в научной литературе описана совокупность климатических испытаний [12–15], среди которых основное внимание отводится термовлажностным испытаниям, тепловому старению, совместному периодическому изменению температуры и влажности, а также испытаниям с погружением в воду. В настоящей статье рассмотрены особенности проведения этих видов испытаний углепластиков в климатических камерах с акцентом на полученные результаты, их систематизацию и анализ имеющейся научно-технической информации. Основные прочностные характеристики некоторых видов углепластиков приведены в табл. 1.

Таблица 1. Прочностные характеристики углепластиков

Материал	Предел прочности, МПа		
	при изгибе	при сдвиге	при сжатии
ЭЛУР-П + ВСЭ-20	920	64	–
Зарубежный углепластик* ¹	–	–	490
ВКУ-27л	1450	–	862
ВКУ-38ЖН	–	40	670
ВКУ-38ТР	670	39	–
ВКУ-35	1000	–	550
Углепластик Cytac Cysom 977-2A	1400	80	–
C400P+R2940* ²	707	–	–
ВКУ-39	640	95	810
ВСЭ-1212+3К	1317	87	1185
ВСЭ-1212+12К	1320	87	1190
ВСЭ-1212+24К	1335	87	1212

*¹ На основе однонаправленного углеволокна фирмы Toho Co. и полифениленсульфидного связующего фирмы Ticona.

*² Углепластик на основе углеволокна марки C400P и связующего марки R2940.

РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕПЛОВЛАЖНОСТНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Существуют различные виды климатических испытаний материалов, проведение которых регламентировано комплексом отечественных и зарубежных стандартов. Наиболее важными климатическими факторами, значительно влияющими на эксплуатационно-технические параметры углепластика, являются температура и влажность. По результатам тепловлажностных испытаний — совместного влияния постоянной температуры и влажности [16] — можно выявлять нарушения технологического процесса, дефекты в материале и устранять их появление в изделиях. Кроме того, с их помощью можно оценить долговечность конструкции в агрессивных климатических условиях, а также подобрать оптимальную рецептуру для повышения устойчивости материала к воздействию окружающей среды.

Для оценки восприимчивости механических характеристик разных видов углепластиков проводили тепловлажностные испытания при температуре $t = 60^\circ\text{C}$ и влажности $\varphi = 85\%$ в течение 1, 2 и 3 мес (30, 60 и 90 сут) в свободном состоянии и в условиях, имитирующих нагрузку при трехточечном статическом изгибе, составляющую 50 % разрушающей. Аналогичные исследования описаны в публикациях [17–19], в которых показано, что долговечность изделий из ПКМ при комбинированном воздействии климатических факторов и эксплуатационных нагрузок зависит от степени нагружения.

Результаты проведенных экспериментов показали, что при совместном воздействии климатических факторов и нагрузки происходят небольшое повышение температуры стеклования (11,6 %) и сужение ее диапазона (12,4 %), в то время как без нагрузки эти параметры изменяются в сторону 14,8 % и 17,3 % соответственно.

Предел прочности при межслойном сдвиге ПКМ также изменяется незначительно после механических испытаний при $t = 20^\circ\text{C}$. Однако такие же испытания при 300 и 330 °C приводят к большим потерям исходных показателей механических свойств. Например, предел прочности при межслойном сдвиге композита марки ВКУ-38ЖН снизился на 23 и 26 % при экспозиции 1 и 2 мес соответственно, однако этот же параметр материала ВКУ-38ТР при тех же условиях испытания практически не изменился.

Предел прочности при сжатии ПКМ после испытаний при 20 °C также не претерпел заметного снижения, что указывает на стойкость ПКМ к воздействию влаги при повышенных температурах. Однако этот показатель материала ВКУ-35 при экспозиции 3 мес сильно ухудшился (на 33 %), в то время как при 300 и 330 °C у материала ВКУ-38ЖН изменился незначительно

— примерно на 17 %. Результаты проведенных экспериментов позволили установить (табл. 2), насколько и в какую сторону изменились прочностные характеристики материала в сравнении с исходными.

ТЕПЛОВОЕ СТАРЕНИЕ

Немаловажной задачей является исследование стойкости материалов к воздействию высоких температур, действующих продолжительное время. Процессы, проходящие в материале при этом, могут вызвать ухудшение их эксплуатационных свойств и привести к увеличению количества дефектов. Для устранения этих изменений и улучшения технических характеристик изделия проводят ускоренные климатические испытания по имитации теплового старения [20].

Исследования по тепловому старению включали проведение серии опытов. В первой серии опытов было реализовано два режима: старение при 160 и 180 °С при экспозиции 500 ч (ГОСТ 9.024–74), во второй — углепластик подвергли длительному тепловому старению при 120 °С при экспозиции 10000 ч (СТП 1-595-11-101–83 и ММ1.595-20-461–2015 [21]).

В результате теплового старения при 160 и 180 °С снижение предела прочности при сжатии составило 17 и 7 % соответственно. Это указывает на то, что при более высоких температурах

протекает более активная релаксация внутренних напряжений, в то время как этот показатель материала ВКУ-39 уменьшился на 24 % по окончании эксперимента. Старение материала ВКУ-35 при максимальной рабочей температуре 150 °С снизило его предел прочности при сжатии почти на 20 %, как после испытаний при +20 и +150 °С.

Анализ проведенных исследований позволил установить (табл. 3), что при тепловом старении предел прочности при изгибе практически не изменяется. Кроме того, предел прочности при межслойном сдвиге при 120 °С выше (или равен), чем при 20 °С, из-за возникновения в материале при повышенной температуре дополнительных процессов релаксации внутренних напряжений.

КОМБИНИРОВАННОЕ ВАРЬИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВЛАЖНОСТИ

Поскольку в условиях эксплуатации авиа- и аэрокосмической техники изменяются, как правило, одновременно и температура, и влажность, необходимо проводить климатические испытания с совокупным варьированием этих двух параметров [12, 22].

Старение углепластика ВКУ-27л в условиях тропического климата с имитацией суточного цикла осуществлялось в течение 1–2 мес по сле-

Таблица 2. Изменение механических параметров разных углепластиков после термовлажностных испытаний

Материал	Экспозиция, сут	Предел прочности, МПа		
		при изгибе	при сдвиге	при сжатии
Режим испытаний: $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 85\%$				
ЭЛУР-П + ВСЭ-20	60	↓ 1 %	↓ 4,7 %	Нет данных
Зарубежный углепластик	30	Нет данных		↓ 6 %
ВКУ-27л	60	↑ 13,4 %	Нет данных	↑ 5,6 %
ВКУ-38ЖН	30	Нет данных	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 5 %	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 3 %
			$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 23 %	$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 14 %
	60		$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 5 %	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 7 %
			$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 26 %	$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 17 %
ВКУ-38ТР	30	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↑ 4 %	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↑ 5 %	Нет данных
		$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 16 %	$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0	
	60	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↑ 3 %	
		$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 22 %	$t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 4 %	
ВКУ-35	90	Нет данных		$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 19 %
				$t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 33 %
Режим испытаний: $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 85\%$				
Cytec Cycom 977-2А	30	↓ 9 %	↓ 20 %	Нет данных
Режим испытаний: $t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = 65\%$				
C400Р + R2940	12	↓ 6,4 %	Нет данных	

Таблица 3. Изменение механических характеристик углепластиков после теплового старения

Показатель	Зарубежный углепластик		ВКУ-39		ВКУ-35	
Режим:						
температура	t = 160 °С	t = 180 °С	t = 120 °С		t = 150 °С	
экспозиция, ч	500	500	2000	6000	10000	2000
Предел прочности при сжатии	↓ 17 %	↓ 7 %	t = 20 °С, ↑ 16,8 %	↑ 14,8 %	↓ 10 %	t = 20 °С, ↓ 17,9 %
			t = 120 °С, ↑ 6,3 %	↑ 4,2 %	↓ 23,9 %	t = 150 °С, ↓ 20,5 %

Таблица 4. Изменение механических параметров углепластиков после климатических испытаний с совместным варьированием температуры и влажности

Показатель	ВКУ-27л		ВКУ-35						C400P + + R2940
Экспозиция, сут	30	60	30	60	90	30	60	90	30
Температура	+ 20 °С		+20 °С			+150 °С			+20 °С
Предел прочности:									
при изгибе	↑ 2 %	↑ 13 %	↓ 12 %	↓ 14 %	↓ 12 %	↓ 12,5 %	↓ 23 %	↓ 21 %	↓ 14,5 %
при сжатии	↓ 3 %	↓ 8 %	—	—	—	—	—	—	—

дующей схеме: 8 ч при $t = +50\text{ °С}$ и $\phi = 98\text{ %}$; 12 ч при $t = +20\text{ °С}$ и $\phi = 98\text{ %}$; 4 ч при $t = +20\text{ °С}$ и $\phi = 60\text{ %}$. Предел прочности при изгибе после испытаний в условиях климатического климата увеличился на 2 % при экспозиции 1 мес и на 13 % при экспозиции 2 мес. В свою очередь, предел прочности при сжатии снизился на 3 и 8 % соответственно.

Образцы материала ВКУ-35 также подвергались климатическому старению в условиях тропического климата. Старение проходило на протяжении 1, 2 и 3 мес при следующих режимах: 8 ч при $t = (50 \pm 5)\text{ °С}$ и $\phi = 100\text{ %}$; 12 ч при $t = (+20 \pm 5)\text{ °С}$ и $\phi = 100\text{ %}$; 8 ч при $t = (+20 \pm 5)\text{ °С}$ и $\phi = 65\text{ %}$. В противоположность предыдущим результатам предел прочности при изгибе после такого же режима теплового нагружения значительно уменьшился. Причем в большей степени он снизился при экспозиции 60 сут: на 14 % после механических испытаний при $+20\text{ °С}$ и на 23 % при $+150\text{ °С}$. При экспозиции 30 сут прочность снизилась на 12 % (при $+20\text{ °С}$) и на 12,5 % (при $+150\text{ °С}$), а после 90 сут на 12 % (при $+20\text{ °С}$) и на 21 % (при $+150\text{ °С}$).

Комбинированное воздействие температуры и влажности приводит к потерям предела прочности при изгибе на 14,5 % и модуля сдвига на 15,8 %. При этом в обоих случаях снижается динамический модуль упругости. Температура стеклования остается примерно такой же, как и у образца до испытания, а воспринимаемая ударная нагрузка и связанные с ней деформации уменьшаются.

Результаты изменения прочностных характеристик материалов при проведении климатических испытаний приведены в табл. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ С ПОГРУЖЕНИЕМ В ВОДУ

Ракетная техника может быть предназначена для эксплуатации в самых разных условиях. Так, важной задачей стало создание материалов, обладающих стойкостью к длительному воздействию воды, влиянию атмосферных осадков и способностью сохранять свои эксплуатационные характеристики [23]. Для проверки сохранения этих характеристик углепластика проводятся эксперименты с экспозицией образцов в воде в соответствии с ГОСТ 4650–2014.

По результатам проведенных исследований установлено, что углепластик характеризуется достаточно высоким уровнем сохранения прочности при сжатии. Так, при экспозиции в воде 24 ч и 30 сут предел прочности при сжатии снизился на 9 % в обоих случаях. Это указывает на то, что основное ухудшение свойств углепластик претерпевает в первые 24 ч. При экспозиции ВКУ-38ЖН в воде 78 сут эта характеристика практически не изменяется при всех температурах испытаний (17 %), как и у ВКУ-35 при 20 °С . Однако при 150 °С этот параметр углепластика ВКУ-35 резко ухудшается (на 25,6 %, табл. 5).

Анализ полученных данных об изменении механических свойств углепластиков ВКУ-38ЖН и ВКУ-38ТР позволил установить, что их характеристики (предел прочности при изгибе и при межслоевом сдвиге) после механических испытаний при 20 °С либо не изменяются, либо уменьшаются незначительно (на 9 %). Механические испытания углепластика ВКУ-38ТР при 300 и 330 °С привели к большим потерям прочности при изгибе (на 31 %). Остальные характеристики изменились незначительно, кроме предела прочности при межслоевом сдвиге, который снизился на 10–13 % как у углепластика ВКУ-38ЖН, так и у ВКУ-38ТР.

Для климатических испытаний был выбран материал ВКУ-35, изготовленный методом пропитки под давлением [24], на основе равнопрочной углеродной ткани российского производства и модифицированного эпоксидного связующего марки ВСЭ-17. Этот материал предназначен для эксплуатации при температурах от -60 до $+150\text{ °С}$. Уровень сохранения предела прочности при растяжении при максимальной рабочей температуре 150 °С составляет 100 %, при сжатии 81 %, при изгибе 89 %.

Обобщенные результаты ускоренных исследований по влиянию внешней среды на свойства углепластиков приведены в табл. 6 (механические испытания при $+20\text{ °С}$, результат заносился при самой длительной экспозиции). При этом следует отметить, что в табл. 6 имеется достаточное количество незаполненных граф. Это означает, что влияние климатических факторов на прочностные свойства углепластиков по-прежнему мало изучено и требуются дополнительные исследования.

Таблица 5. Изменение предела прочности при сжатии углепластиков после климатических испытаний с погружением в воду

Показатель	Зарубежный углепластик		ВКУ-38ЖН	ВКУ-35
Экспозиция	24 ч	30 сут	78 сут	90 сут
Предел прочности при сжатии	↓ 9 %	↓ 9 %	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↑ 3 % $t = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 2 % $t = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 7 %	$t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 3,8 % $t = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, ↓ 25,6 %

Таблица 6. Сравнение механических характеристик углепластиков по результатам климатических испытаний*

Вид испытания	ЭЛУР-П + + ВСЭ-20	Зарубеж- ный	ВКУ-27л	ВКУ- 38ЖН	ВКУ-38ТР	ВКУ-35	Cytec Cycrom 977-2A	C400P +R2940	ВКУ-39	ВСЭ-1212 + + 3К (+ 12К и + 24К)
<i>Предел прочности при изгибе</i>										
Тепловлажност- ные	↘	—	↑	—	—	—	↘	↘	—	—
Термоциклиро- вание	—	↘	↘	—	—	—	—	—	↗	=
Варьирование Т и ф	—	—	↑	—	—	↓	—	↓	—	—
<i>Предел прочности при сжатии</i>										
Тепловлажност- ные	—	↘	↗	↘	—	↓	—	—	—	—
Термоциклиро- вание	—	↘	↘	—	—	—	—	—	↗	=
Тепловое ста- рение	—	↘	—	—	—	↓	—	—	↓	—
Варьирование Т и ф	—	—	↘	—	—	—	—	—	—	—
Погружение в воду	—	↘	—	↗	—	↘	—	—	—	—
<i>Предел прочности при сдвиге</i>										
Тепловлажност- ные	—	—	—	—	—	—	↓	—	—	—

*↗ — незначительное улучшение механической характеристики (до 10 %); = — механическая характеристика не изменилась; ↘ — незначительное ухудшение механической характеристики (до 10 %); — — нет данных; ↓ — существенное ухудшение механической характеристики (<10 %); ↑ — существенное улучшение механической характеристики (>10 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

1. В наибольшей степени предел прочности при сжатии после термоциклирования снизился у углепластика на полифениленсульфидном связующем и после 100 циклов термонагружения у ВКУ-27л. В остальных случаях предел прочности при сжатии уменьшился незначительно либо возрос. Предел прочности при изгибе после термоциклического нагружения углепластиков либо практически не изменился, либо повысился.

2. Проведение тепловлажностных испытаний при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\text{ \%}$ привело к снижению предела прочности при сжатии и изгибе. Очевидно, эти данные требуют дополнительного изучения, проверки и выявления причин, вызывающих увеличение прочности образцов. В результате эксперимента с тепловлажностным старением при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\text{ \%}$ предел прочности при изгибе уменьшился значительно при сравнении с остальными работами. При

$t = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 65\text{ \%}$ эта же характеристика снизилась, но в меньшей степени, чем при $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\text{ \%}$.

3. После теплового старения наблюдалось как увеличение предела прочности при сжатии (углепластик ВКУ-39 при экспозиции 2000 и 6000 ч), так и его уменьшение (углепластики ВКУ-35, фирмы Ticona и ВКУ-39 при экспозиции 10000 ч), причем довольно значительное. Комбинированное воздействие температуры и влажности во всех исследованиях привело к ухудшению прочностных свойств. Предел прочности при сжатии после выдержки в воде в основном снижается, но незначительно увеличивается после механических испытаний при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при 300 и $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ уменьшается (см. табл. 4).

4. В связи с тем что тепловлажностные испытания проводились при $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $\phi = 85\text{ \%}$, а также определялись пределы прочности при изгибе образцов при $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$, появляется возможность сравнить эти марки углепластиков. Исходные значения предела прочности при изгибе

углепластиков: на основе эпоксидного связующего ВСЭ-20, армированного углеродной лентой ЭЛУР-П, 920 МПа; ВКУ-38ТР 670 МПа; ВКУ-27л 1450 МПа, после климатических испытаний — соответственно 911, 680 и 1645 МПа. Следует отметить, что предел прочности при изгибе углепластика ВКУ-27л в отличие от углепластиков ВКУ-38ТР и ВСЭ-20+ЭЛУР-П, у которых он практически не изменился, после тепловлажностных испытаний повысился на 195 МПа.

Библиографический список

1. **Гуляев, И. Н.** Углепластики на основе углеродных тканей импортного производства и российских растворных связующих / И. Н. Гуляев, И. В. Зеленина, А. Е. Раскутин // Вопросы материаловедения. — 2014. — № 1 (77). — С. 116–125.
2. **Галиновский, А. Л.** Новые методы и технологии обработки углепластиков / А. Л. Галиновский, Цзя Чжэньюань, С. Н. Цыпышева [и др.] // Справочник. Инженерный журнал с приложением. — 2021. — № 8 (293). — С. 10–19.
3. **Раскутин, А. Е.** Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях / А. Е. Раскутин // Авиационные материалы и технологии. — 2017. — № 5. — С. 349–367.
4. **Галиновский, А. Л.** Технологии обработки композиционных материалов изделий аэрокосмической техники : учебник / А. Л. Галиновский, И. Н. Кравченко, С. А. Величко [и др.] ; под ред. А. Л. Галиновского. — М. : КНОРУС, 2022. — 204 с.
5. **Гуляев, И. Н.** Исследование влияния повышенной температуры и влажности на свойства термостойких углепластиков / И. Н. Гуляев, И. В. Зеленина, Е. О. Валева, А. К. Шведкова // Конструкции из композиционных материалов. — 2015. — № 3. — С. 55–60.
6. **Сорокин, А. Е.** Влияние климатических факторов на свойства углепластика на полифениленсульфидном связующем / А. Е. Сорокин, Э. Я. Бейдер, Д. Н. Перфилова // Труды ВИАМ. — 2015. — № 1. — С. 53–59.
7. **Антюфеева, Н. В.** Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата / Н. В. Антюфеева, В. М. Алексахин, М. Р. Павлов, Ю. В. Столянков // Авиационные материалы и технологии. — 2016. — № 4 (45). — С. 86–94.
8. **Каблов, Е. Н.** Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Значимые факторы старения / Е. Н. Каблов, О. В. Старцев, А. С. Кротов, В. Н. Кириллов // Деформация и разрушение материалов. — 2011. — № 1. — С. 34–40.
9. **Ефимов, В. А.** Исследование полимерных конструкционных материалов при воздействии климатических факторов и нагрузок в лабораторных и натурных условиях / В. А. Ефимов, А. К. Шведкова, Т. Г. Коренькова, В. Н. Кириллов // Труды ВИАМ. — 2013. — № 1. — С. 68–73.
10. **Каблов, Е. Н.** Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия / Е. Н. Каблов, В. О. Старцев // Деформация и разрушение материалов. — 2019. — № 12. — С. 7–16.
11. **Перов, Н. С.** О необходимости учета эволюции структуры полимерных композиционных материалов с микрогетерогенной матрицей при прогнозировании срока их службы / Н. С. Перов, А. И. Гуляев // Авиационные материалы и технологии. — 2017. — № 1 (46). — С. 75–85.
12. **Ефимов, В. А.** Методические вопросы проведения натурных климатических испытаний полимерных композиционных материалов / В. А. Ефимов, В. Н. Кириллов, О. А. Добрянская [и др.] // Авиационные материалы и технологии. — 2010. — № 4 (17). — С. 25–31.
13. **Laraib, A. Khan.** Hydrothermal degradation of 977-2A carbon/epoxy composite laminates cured in autoclave and Quickstep / Laraib A. Khan, Alan Nesbitt, Richard J. Day // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. — 2010. — Vol. 41, № 8. — P. 942–953.
14. **Николаев, Е. В.** Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1. Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе / Е. В. Николаев, С. Л. Барботько, Н. П. Андреева, М. Р. Павлов // Труды ВИАМ. — 2015. — № 12. — С. 86–99.
15. **Николаев, Е. В.** Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы / Е. В. Николаев, С. Л. Барботько, Н. П. Андреева [и др.] // Труды ВИАМ. — 2016. — № 6 (42). — С. 93–108.
16. **Валева, Е. О.** Роль тепловлажностных испытаний при разработке новых полимерных композиционных материалов / Е. О. Валева, А. К. Шведкова, С. В. Бухаров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2016. — Т. 82, № 2. — С. 28–32.
17. **Булманис, В. Н.** Работоспособность конструкций из полимерных композитов при воздействии статических нагрузок и климатических факторов / В. Н. Булманис, В. А. Ярцев, В. В. Кривонос // Механика композиционных материалов. — 1987. — № 5. — С. 915–920.
18. **Roylance, D.** Weathering of fiber-reinforced epoxy composites / D. Roylance, M. Roylance // Polym. Eng. and Sci. — 1978. — Vol. 18, № 4. — P. 249–254.
19. **Helbling, C.** Durability assessment of combined environmental exposure and bending / C. Helbling, V. M. Karbhari // Proc. of 7th Int. Symp. on Fiber Reinforced Polym. Reinf. Concrete Structures (FRPRCS-7), 2005. — P. 1397–1418.
20. **Старцев, В. О.** Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства / В. О. Старцев, Е. О. Валева, А. И. Гуляев // Труды ВИАМ. — 2020. — № 8 (90). — С. 64–76.
21. **Николаев, Е. В.** Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 3. Расчет энергии активации и теплового ресурса полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы / Е. В. Николаев, С. Л. Барботько, Н. П. Андреева [и др.] // Труды ВИАМ. — 2016. — № 5 (41). — С. 100–112.

22. **Mouzakis, D. E.** Damage assessment of carbon fiber reinforced composites under accelerated aging and validation via stochastic model-based analysis / *D. E. Mouzakis, D. Dimogianopoulos, S. Zaoutos* // *International Journal of Damage Mechanics*. — 2014. — Vol. 23, № 5. — P. 702–726.

23. **Старцев, В. О.** Оценка стабильности авиационных углепластиков к атмосферным осадкам / *В. О. Старцев, Е. О. Валевин, А. М. Варданян, А. А. Нечаев* // *Материалы и технологии нового поколения для перспективных изделий авиационной и космической техники*

: материалы V Всероссийской научно-технической конференции. — М. : ВИАМ, 2021. — С. 60–72.

24. **Войнов, С. И.** Влияние внешней среды на свойства углепластика, полученного методом пропитки под давлением (RTM) / *С. И. Войнов, Г. Ф. Железина, Н. А. Соловьева, Г. А. Ямищикова* // *Труды ВИАМ*. — 2015. — № 2. — С. 36–43. ■

Получено 03.12.21

© А. Л. Галиновский, И. Н. Кравченко,
С. А. Величко, В. В. Пирогов, К. А. Терновских,
С. Н. Цыпышева, Цзя Чжэньюань, 2022 г.

Юрий Михайлович Мосин

11.09.1949–13.02.2022

13 февраля 2022 г. скончался к. т. н. Юрий Михайлович Мосин, изобретатель, известный специалист в области керамики и огнеупоров, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ имени Д. И. Менделеева. Область научных интересов Юрия Михайловича — методы формования керамики и огнеупоров: пластическое формование, экструзия, протяжка.

Юрий Михайлович много работал со студентами-дипломниками, аспирантами — будущими специалистами в области керамики и огнеупоров. Им совместно с соавторами (Захаров А. И., Беляков А. В., Софинский П. И.) было издано учебно-методическое пособие по курсу «Оборудование керамических и огнеупорных заводов и основы проектирования» (2001 г.), которое являлось в те годы настольной книгой для студентов-дипломников. В пособии приведены расчеты материального баланса и количества основного и вспомогательного оборудования, описаны устройства и работа типового оборудования, а также расчет основных размеров формообразующей оснастки. Юрий Иванович является соавтором учебных пособий «Реологические свойства керамических масс» (1983 г.) и «Практикум по технологии керамики» (2004 г.), а также многочисленных патентов, касающихся способов изготовления керамических изделий, защитных покрытий, и статей, опубликованных во многих научных журналах, в том числе и в журнале «Новые огнеупоры».



Много лет Юрий Михайлович был деканом вечернего факультета РХТУ имени Д. И. Менделеева, и многие поколения химиков-технологов прошли через его руки. Кроме того, Юрий Иванович активно сотрудничал со многими предприятиями по производству огнеупоров и строительной керамики.

Поколения керамиков и огнеупорщиков будут учиться по статьям и учебникам, в написании которых принимал участие Юрий Михайлович.

Коллектив кафедры «Химическая технология керамики и огнеупоров» РХТУ имени Д. И. Менделеева, друзья и коллеги



К. В. Файрузов¹, д. т. н. И. Д. Кашеев², к. т. н. К. Г. Земляной² (✉), Е. Ф. Чайка

¹ ПАО «Группа «Мagneзит», г. Сатка Челябинской обл., Россия

² ФГБОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург, Россия

УДК 622.368.2.046.4

СПЕКАНИЕ КАЛЬЦИНИРОВАННОГО МАГНЕЗИТА

Исследованы состав и свойства двух видов кальцинированных порошков оксида магния, различающихся химическим составом. Различие в химическом и фазовом составах обуславливает разное поведение порошков при высокотемпературном обжиге. Микроструктура полученных брикетов различается по количеству стеклофазы, виду и размерам пор, а также по размеру и качеству кристаллов периклаза. Брикет с требуемой для получения качественных изделий кажущейся плотностью не менее 3,35 г/см³ можно получить из плотноспеченных порошков оксида магния без спекающих добавок только при температуре обжига не ниже 1850 °С с выдержкой при конечной температуре не менее 2 ч.

Ключевые слова: периклаз, декарбонизированный магнезит, периклазовые брикеты, лимонное число, удельная поверхность частиц.

Огнеупоры на основе оксида магния в настоящее время являются основными для футеровки тепловых агрегатов в черной (стале-плавильный передел) и цветной (производство меди и никеля) металлургии. Основные технологии получения оксида магния — разложение разных природных пород (магнезита, брусита, доломита), а также гидрохимическое получение из бишофита, морской воды и техногенных отходов [1–5]. При этом общей тенденцией повышения стойкости периклазовых огнеупоров является требование к чистоте самого периклаза [6]. При производстве спеченных периклазовых порошков использование более чистого сырья связано с проблемой спекания до кажущейся плотности не менее 3,35 г/см³ материалов, содержащих не менее 97 мас. % MgO.

По литературным данным, для получения плотного спеченного продукта существуют два метода. Первый метод — спекание при температурах, близких к температурам плавления материала, что требует значительных энергозатрат, второй метод — использование механической активации [7–9] и/или спекающих добавок [10–13], в результате чего можно получать плотные огнеупорные материалы с пониженной открытой пористостью при более низких температурах.

В настоящее время существует несколько технологий получения спеченного периклаза из магнезиального сырья. Самая массовая из них — производство плотноспеченного периклаза (deadburnedmagnesia — DBM) в шахтных или вращающихся печах за один цикл. Эта технология была изобретена в конце прошлого века и характеризуется высокими энергозатратами (до 450 кг усл. топлива/т продукта во вращающихся печах), повышенным расходом сырья (4–4,5 т/т готовой продукции), низким выходом целевой фракции и плотностью DBM до 3,24–3,27 г/см³. Помимо этого вращающиеся печи требуют высоких затрат на ремонт и обслуживание. Все эти причины привели к постепенному переходу от вращающихся печей к шахтным.

В 70-х годах прошлого века внедряется раздельная технология получения спеченных периклазовых порошков: кальцинация и высокотемпературное спекание магнезиального сырья в разных агрегатах. На первой стадии в многопородовых печах, ориентированных на декарбонизацию, или в отдельных декарбонизаторах, расположенных перед вращающимися или шахтными печами, получается слабоспеченный магнезит (ССМ). При этом разная температура разложения магнезита MgCO₃ (700–750 °С) и известняка/доломита (Mg, Ca)CO₃ (800–900 °С) способствует дополнительному термическому обогащению целевого продукта по оксиду кальция и силикатам путем отсева обожженного продукта на ситах. Полученный ССМ в дальнейшем направляется на помол, брикетирование и обжиг в высокотемпературных шахтных печах. Данная технология характеризуется меньшим примерно в 2 раза удельным расходом топлива, сырья и повышенным выходом целевых фракций, плот-



К. Г. Земляной
E-mail: kir77766617@yandex.ru

ностью материала до 3,37 г/см³. Для спекания более чистого оксида магния необходима более высокая температура обжига (не ниже 1800 °С, лучше до 2000 °С). Таким образом, снижение температуры обжига чистого кальцинированного оксида магния без потери им огнеупорных и термомеханических свойств является актуальной задачей снижения себестоимости продукции.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав исследованных материалов определяли на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре ARL QUANT'X (Thermo Scientific, США) с применением программы UniQUANT (Rh K_α-излучение, мощность трубки 50 Вт, напряжение 4–50 кВ с шагом 1 кВ, ток 0–1,98 мА с шагом 0,02 мА, детектор Si(Li), энергетическое разрешение 150 эВ).

Активность оксида магния по лимонному числу, удельную поверхность и фракционный состав порошков определяли по ГОСТ 34445–2018. «Магний оксид наноструктурированный. Технические требования и методы измерений (анализа)».

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошков проводили на дифрактометре с вращающимся

анодом X'tra фирмы ARL (Cu K_α-излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$, интервал съемки 5,00–85,00 град, шаг сканирования 0,02 град, скорость съемки 8 град/мин). Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных PDF 22016. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [14].

Микроструктуру образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6390LA (Jeol, Япония) с вольфрамовым катодом. Условия съемки 20 кВ, SEI, BES, рабочее состояние 11 мм.

На первом этапе работы исследовали процесс спекания чистых исходных магниезиальных порошков (табл. 1), полученных декарбонизацией природных магнезитов. Из табл. 1 видно, что порошок № 1 содержит большее количество примесей (суммарно до 4,9 %), имеет более высокое отношение CaO/SiO₂ и большую активность по лимонному числу, чем порошок № 2.

Порошки № 1 и 2 фракции мельче 2 мм мололи в шаровой трубной мельнице до получения фракции мельче 100 мкм. Интегральные кривые распределения продуктов помола показаны на рис. 1. Видно, что после помола в одинаковых

Таблица 1. Характеристика порошков декарбонизированного магнезита

Порошок	Содержание, %					CaO/SiO ₂	Удельная поверхность, м ² /г	Лимонное число, с
	MgO	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	$\Delta m_{\text{прк}}$			
№ 1	95,1–95,9	1,0–1,4	1,3–2,2	1,1–1,7	1,03–1,35	1,20–1,79	1,20–1,45	38–45
№ 2	97,1–97,3	0,92–0,96	1,1–1,3	0,33–0,42	1,31–1,79	1,16–1,41	2,0–2,21	23–25

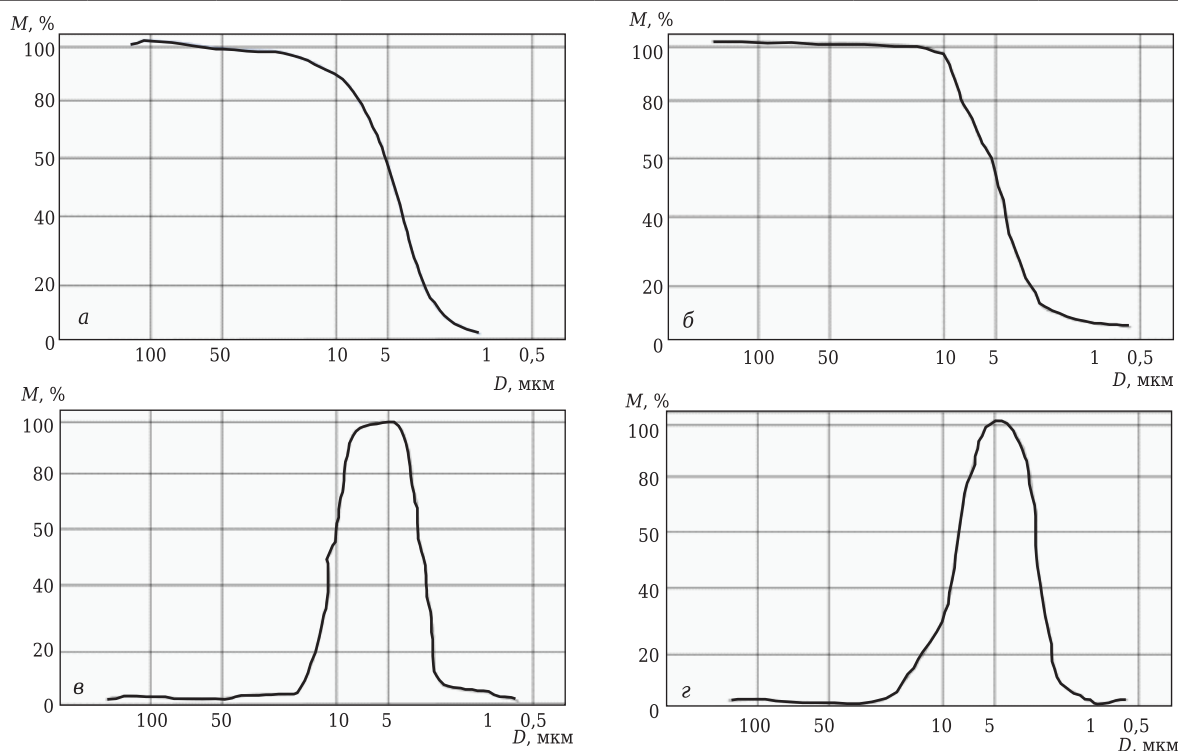


Рис. 1. Интегральные (а, б) и дифференциальные (в, г) кривые распределения частиц по размерам после помола порошков № 1 (а, в) и № 2 (б, г)

Таблица 2. Характеристика молотых порошков

Порошок	Средний диаметр D , мкм	Мода, мкм	D_{50} , мкм	D_{90}^{*1} , мкм	D_{10}^{*2} , мкм	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
№ 1	12,12	6,85	6,01	21,55	0,54	1,035
№ 2	10,73	5,77	6,27	21,85	0,60	0,745

^{*1} D_{90} — 90 % частиц менее данного диаметра.
^{*2} D_{10} — 10 % частиц менее данного диаметра.

условиях порошки имели разные фракционный состав и удельную поверхность (табл. 2), что указывает на лучшую измельчаемость порошка № 2 и его более тонкий фракционный состав.

Фазовый состав декарбонизированных порошков включает периклаз с основными примесями в виде кварца и кальцита (табл. 3).

Брикетирование кальцинированных порошков осуществляли на валковом механическом прессе с подпрессовкой всухую без использования связующих. Брикетывали форму чечевицы размерами 15×12 мм. Открытая пористость брикетов из порошков № 1 и 2 составляла соответственно 35 и 30 %, кажущаяся плотность — соответственно 2,11 и 1,98 г/см³. Брикетывали при 1870 °С (от 1500 до 1870 °С 8 ч), 1660 °С (от 1500 до 1660 °С 4 ч) и 1680 °С (от 1500 до 1680 °С 5 ч). Физико-химические свойства и фазовый состав обожженных брикетов приведены в табл. 4. Видно, что несмотря на различие свойств исходных порошков свойства брикетов после обжига примерно одинаковы с учетом их фазового состава (количества силикатной стеклофазы).

Микроструктура полученных брикетов показана на рис. 2. Брикетывали из порошка № 1 (см.

Таблица 3. Фазовый состав кальцинированных порошков

Фаза	Массовая доля фазы, %, в порошке	
	№ 1	№ 2
Периклаз	98,2	99,0
Кварц	1,0	0,3
Кальцит	0,9	—

рис. 2, а) от зеленовато-коричневого до темно-коричневого цвета сложены неправильными округлыми зернами периклаза с содержанием MgO 95–97 %. Размер зерен до 50 мкм, преобладающие размеры 20–40 мкм. Между кристаллами развиты пленки силикатов (монтichelлит, реже мервинит) шириной до 10 мкм. Поры мелкие, изолированные, размерами до 50 мкм, преобладают поры размерами 5–20 мкм. Пытрещины шириной 100–500 мкм проходят через всю гранулу. Общая пористость брикета составляет 9–10 % (в том числе поры, трещины).

Брикетывали из порошка № 2 (см. рис. 2, б) от бежевого до светло-коричневого цвета сложены округлыми кристаллами периклаза с содержанием MgO 99 %. Размеры кристаллов до 40 мкм, преобладают кристаллы размерами 10–30 мкм. Между кристаллами периклаза наблюдаются силикатные пленки (мервинита, реже монтichelлит).

Таблица 4. Характеристика обожженных периклазовых брикетов

Порошок	Свойства ^{*1} брикетов, обожженных при температуре, °С			Фазовый состав ^{*2} , %	
	1660	1680	1870	периклаз	монтichelлит
№ 1	3,33/3,28	6,24/3,22	1,73/3,30	97	2,2
№ 2	3,14/3,26	5,95/3,26	1,86/3,31	97	0,9

^{*1} В числителе — открытая пористость, %; в знаменателе — кажущаяся плотность, г/см³.
^{*2} После обжига при 1870 °С.

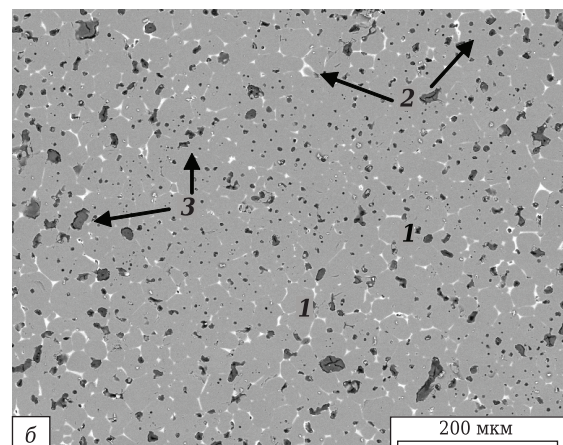
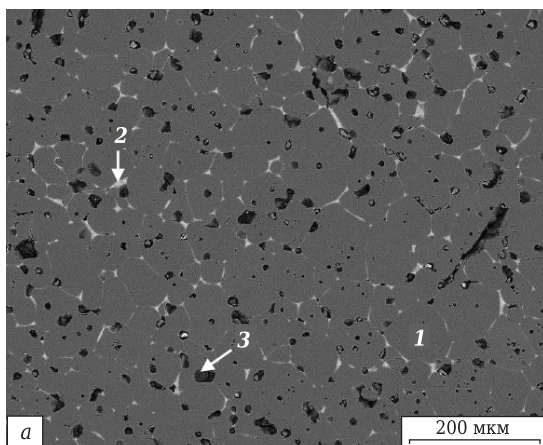


Рис. 2. Микроструктура обожженных периклазовых брикетов из порошка № 1 (а) и № 2 (б): 1 — периклаз; 2 — монтichelлит; 3 — поры. ×1000

челлита) шириной до 10 мкм. Поры в образце мелкие, округлые, изолированные, редко сдвоенные, размерами до 50 мкм; преобладают поры размерами 5–20 мкм. Наблюдаются также единичные поры-трещины, идущие от периферии к центру. Общая пористость брикета составляет 5–8 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

■ Исследуемые порошки № 1 и 2 имеют некоторые различия по химическому составу: содержание MgO 95 и 97 мас. %, примесей 5,3 и 3,7 мас. % соответственно (см. табл. 1). Вследствие более чистого химического состава порошок № 2 имеет лимонное число в пределах 23–25, в то время как у порошка № 1 оно составляет 38–45 с.

Библиографический список

1. Аксельрод, Л. М. Развитие огнеупорной отрасли — отклик на запросы потребителей / Л. М. Аксельрод // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 107–122.
2. Смирнов, А. Н. Основные тенденции развития рынка огнеупорных материалов [Электронный ресурс] URL: <http://steellab.com.ua/news/2014/01/01.php>.
3. Аксельрод, Л. М. Огнеупорная отрасль в 2020 г., тенденции ее развития. Часть 1 / Л. М. Аксельрод, В. Гартен // Новые огнеупоры. — 2021. — № 12. — С. 61–69.
4. Обзор рынка магнезиального сырья (магнезита и брусита) и магнезитовых порошков в СНГ (3-е изд.) / INFOMINE Research Group. — М. : ИнфоМайн, 2011. — 137 с.
5. Козерожец, И. В. Получение, свойства и применение наноразмерных порошков оксида магния. Обзор / И. В. Козерожец, Г. П. Панасюк, Л. А. Азарова [и др.] // Теоретические основы химической технологии. — 2021. — Т. 55, № 6. — С. 663–669. DOI: 10.31857/S004035712106004X.
6. Вислогузова, Э. А. Анализ влияния качества периклазоуглеродистых огнеупоров на свойства футеровки конвертеров // Э. А. Вислогузова, И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2013. — № 3. — С. 129–133.
7. Косенко, Н. Ф. Регулирование спекаемости оксида магния с помощью механохимической обработки различного типа / Н. Ф. Косенко, Н. В. Филатова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52, № 9. — С. 81–84.
8. Кащеев, И. Д. Влияние способа измельчения порошков плавленной шпинели и периклаза на их свойства / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2004. — № 12. — С. 36–42.
9. Кащеев, И. Д. Влияние способов измельчения на состав поверхности и спекание хромита / И. Д. Кащеев, К. Г. Земляной // Новые огнеупоры. — 2014. — № 12. — С. 18–23.
10. Хорошавин, Л. Б. Магнезиальные огнеупоры : справочник / Л. Б. Хорошавин, В. А. Перепелицын, В. А. Кононов. — М. : Интермет Инжиниринг, 2001. — 576 с.
11. Лысенко, В. И. Керамика из нанопорошков оксида магния : создание и свойства / В. И. Лысенко // Наоиндустрия. — 2016. — № 4 (66). — С. 94–97.
12. Кащеев, И. Д. Химическая технология огнеупоров : уч. пособие / И. Д. Кащеев, К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. — М. : Интермет Инжиниринг, 2007. — 746 с.
13. Алленштейн, Й. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания (пер. с нем.) / Й. Алленштейн. — М. : Интермет Инжиниринг, 2010. — 392 с.
14. Hubbard, C. R. The reference intensity ratio for computer simulated powder patterns / C. R. Hubbard, E. H. Evans, D. K. Smith // J. Appl. Cryst. — 1976. — Vol. 169, № 9. — P. 169–174. ■

Получено 29.03.22

© К. В. Файрузов, И. Д. Кащеев,
К. Г. Земляной, Е. Ф. Чайка, 2022 г.

К. т. н. **В. Г. Бабашов** (✉), **В. Г. Максимов**, **В. В. Бутаков**

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» — ВИАМ), Москва, Россия

УДК 666.76:661.846.22

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ПОРОШКОВ ОКСИДА МАГНИЯ НА СПЕКАНИЕ ПРЕССОВОК

Исследованы состав и морфология керамического материала на основе оксида магния и их влияние на его теплофизические и физико-механические свойства. Установлено, что при использовании разных исходных прекурсоров матричный компонент обладает одинаковыми морфологическими особенностями и представляет собой кубический оксид магния. На экспериментальных образцах исследовано влияние вида прекурсора и способа формования на физико-механические свойства.

Ключевые слова: оксид магния, синтез керамических прекурсоров, термостойкость, прессование, керамический композиционный материал.

ВВЕДЕНИЕ

Производство огнеупоров имеет большое значение для развития таких отраслей народного хозяйства, как металлургия, машиностроение, энергетика, основанных на высокотемпературных процессах. В последние годы наблюдается активная модернизация горячих цехов, которая определяет развитие огнеупорных материалов, являющихся необходимой составной частью выплавки и высокотемпературной обработки силикатов, металлов, сплавов и других материалов. Концепция развития огнеупорной отрасли включает производство энергосберегающих огнеупоров с повышенной экологической безопасностью и износостойкостью, получаемых из доступного сырья и позволяющих осуществлять переработку использованных изделий [1–7].

Наиболее распространенным видом огнеупорных материалов является оксидная керамика. Количество оксидных соединений с температурой плавления выше 1800 °С не столь велико. Наиболее распространенными огнеупорными материалами, применяемыми в горячих производствах, стали материалы на основе оксидов алюминия и магния. Их широкое применение обусловлено высокой термостойкостью и доступностью сырья для изготовления. Керамика

из оксида магния (периклаза) имеет более высокую температуру плавления по сравнению с корундовой керамикой (2800 °С). В отличие от кислой керамики периклаз, являясь основным оксидом, имеет хорошую стойкость к различным щелочным средам и расплавам.

Магнийсодержащие огнеупоры получили широкое распространение в черной металлургии: из магнезита выполняют под и стены мартеновских, электросталеплавильных и ферросплавных печей, стены и другие узлы мартеновских печей. Кроме того, из магнезиальных огнеупоров изготавливают сталеразливочные изделия, например стаканы и плиты для шиберных затворов сталеразливочных ковшей большой вместимости. Магнезитом также футеруют миксеры для хранения чугуна в сталеплавильных цехах.

В тиглях из периклаза (MgO) можно с высокой степенью чистоты плавить такие металлы, как железо, цинк, алюминий, олово, медь, а также тяжелые редкоземельные металлы. По своим прочностным свойствам спеченный MgO, как при низких, так и при высоких температурах несколько уступает корунду и диоксиду циркония. Кроме того, MgO при высоких температурах склонен к летучести и гидратации на воздухе, поэтому практическая температура применения периклаза на воздухе составляет 2000–2200 °С, а в восстановительной среде и вакууме лишь около 1700 °С. Для обеспечения требуемых эксплуатационных свойств высокотермостойкой керамики на основе MgO разработчики проводят исследования по подбору исходных компонентов огнеупоров и технологий их обработки.

Важным фактором, влияющим на свойства магнезиальных огнеупоров, является химиче-



В. Г. Бабашов
E-mail: viam29@mail.ru

ский состав и кристаллическая структура исходных порошков. В работе [8] были исследованы порошки периклаза различной зернистости, выпускаемые фирмами России, Ирландии, Китая и Японии. Порошки этих фирм различались по химическому составу и методу получения (спеченные и электроплавленные). В результате исследований сделан вывод о приемлемости порошков спеченного периклаза. Также положительно была оценена возможность получения плавильных тиглей из крупнокристаллического плавленного периклаза методом изостатического прессования [9].

Качество огнеупоров на основе MgO повышают также путем введения добавок в исходный порошок или путем создания изделий, сочетающих различные виды оксидной керамики. Отмечены такие варианты огнеупоров для тиглей, как сочетание алюмооксидной основы и покрытия из алюмомагнезиальной шпинели [10]. Такое сочетание достигается путем изготовления алюмооксидного огнеупора пористостью 20–25 %, его пропитки водным раствором соли магния и последующего нанесения прокаленного MgO. При окончательном обжиге при 1600–1700 °C на поверхности изделия формируется барьерный слой из алюмомагнезиальной шпинели.

Шпинель представляет собой минерал $MgO \cdot Al_2O_3$ и может быть также использована для производства огнеупоров. Температура плавления шпинели может колебаться от 1900 до 2100 °C в зависимости от присутствия примесей. Наличие в минеральном сырье примесей Fe_2O_3 , CaO, SiO_2 и др. вызывает снижение температуры плавления. Отсутствие в природе сырья, пригодного для получения чистой шпинели, препятствовало ее широкому использованию, однако существующие на сегодняшний день технологии получения оксидов алюминия и магния дают возможность получения высокотермостойкой конструкционной керамики на основе шпинели. В литературе имеются также сообщения о получении и успешном применении огнеупоров шпинельнопериклазового состава [11–13].

На качество получаемых огнеупоров оказывает влияние множество факторов: наличие добавок в исходной шихте, технологии помола, обжига, прессования и спекания [14–16]. В процессе использования магнезиальных огнеупоров в плавильном производстве на них воздействует множество физических и химических факторов. Наиболее критическими являются термические напряжения, течение расплава металла, вызывающее износ керамики, и реакция огнеупора со шлаком.

В частности, добавки существенно влияют на спекание периклазовой керамики, при этом их действие зависит от характера их взаимодействия с MgO. Наибольшее влияние на спекание

MgO оказывают добавки, образующие с периклазом эвтектики или нестехиометрические твердые растворы внедрения или замещения. В частности, добавки ZrO_2 , Al_2O_3 , вводимые в количестве до 8 %, улучшают спекание электроплавленного MgO при температуре обжига образцов 1600–1750 °C [17–19]. В частности, в охранном документе Sumitomo Metal Industry и Toshiba Ceramics Company [19] предложен огнеупор для разливки стали, содержащий 87–89 мас. % смеси электроплавленного MgO и тонкомолотого порошка высокочистого периклазового клинкера и 11–13 мас. % порошка ZrO_2 в виде бадделеитового песка с размерами частиц не более 500 мкм. Полученную смесь перемешивают и затем прессуют на гидравлическом прессе под давлением 1,6–2,4 т/см² с последующим обжигом при 1650 °C в атмосфере окружающей среды. Данный способ позволяет улучшить спекаемость смеси и получить при относительно невысокой температуре спекания огнеупорный продукт, например, для шиберного затвора, с пониженной пористостью и высокой прочностью.

В настоящей работе были исследованы состав и морфология керамического материала на основе MgO и их влияние на его теплофизические и физико-механические свойства.

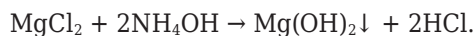
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследовано влияние состава, морфологии образцов керамического композиционного материала (ККМ) на основе MgO, синтезированных при разных режимах, и их влияние на физико-механические свойства. Рентгенофазовый анализ (РФА) состава проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ при $2\theta = 20 \div 80$ град, анализ структуры — с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-405A (Япония) в режиме регистрации вторичных электронов на изломах образцов, расположенных плоскопараллельно друг другу. Исследовано влияние условий синтеза при разных давлении прессования и температуре обжига на состав и морфологию образцов MgO.

Для проведения исследований влияния вида прекурсора, не содержащего побочных примесей, на свойства керамического материала, были выбраны три вида порошков оксида магния: товарный MgO, MgO, синтезированный из $MgCl_2$ по реакции ионного обмена с водным аммиаком и по реакции ионного обмена с карбонатом натрия.

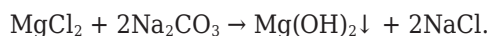
Синтез MgO из $MgCl_2$ с участием водного аммиака был получен из близкого к насыщению водного раствора (36 мас. %) хлорида магния. В приготовленный водный раствор, находящийся в полипропиленовом стакане, при перемешивании с использованием пропеллерной мешалки

добавляли водный аммиак, взятый в стехиометрическом количестве относительно реакции:



Полученный в виде суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ отфильтровывали при помощи колбы Бунзена и воронки Бюхнера, промывали дистиллированной водой и повторно фильтровали. Для получения MgO влажный гидроксид магния обжигали в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч. Этим достигались химическое превращение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в чистый MgO , а также агломерация частиц порошка MgO .

Синтез MgO из MgCl_2 с участием Na_2CO_3 проводили следующим образом. Готовили близкий к насыщению водный раствор (36 мас. %) MgCl_2 в полипропиленовом стакане с использованием пропеллерной мешалки. В другом стакане готовили близкий к насыщению водный раствор (12 мас. %) Na_2CO_3 . В приготовленный водный раствор MgCl_2 вливали раствор Na_2CO_3 , взятый в количестве 10 %-ного избытка относительно стехиометрического соотношения компонентов, участвующих в реакции



Полученный в виде суспензии $\text{Mg}(\text{OH})_2$ также отфильтровывали при помощи колбы Бунзена и воронки Бюхнера, промывали дистиллированной водой от хлорида натрия и повторно фильтровали. Для получения MgO влажный гидроксид магния обжигали в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч.

В качестве матричного порошка использовали товарный оксид магния по ГОСТ 4526–75 со средним размером частиц 0,2 мкм, содержащий кубическую модификацию MgO без рентгенографически заметных примесей. Однако по результатам проводимых исследований ясно, что заготовки, полученные из этого сырья, испытывают весьма высокую (до 40 %) усадку при обжиге, что значительно повышает их склонность к растрескиванию и короблению. Причины усадки — существенная гидратация и карбонизация порошка MgO . При этом процессы гидратации и карбонизации неизбежны при хранении порошкового MgO .

Для устранения примесей карбоната и гидроксида магния использовали MgO , подвергнутый регенерирующему обжигу в электрической печи сопротивления при 1350°C в течение 2 ч. Этим достигались химическое превращение карбоната и гидроксида магния в чистый MgO , а также агломерация частиц порошка. При этом уменьшалась чрезмерная активность порошка к спеканию, которая в дальнейшем вызывала бы высокую усадку и коробление прессовок из MgO при термообработке. Увеличение размера зерен материала, вызываемое снижением активности к спеканию и, как следствие, более продолжи-

тельным высокотемпературным обжигом, в данном случае не является недостатком, так как материал предназначен для использования при высоких температурах, при которых предпочтительным является использование грубозернистой керамики.

Полученные тремя способами обожженные порошки MgO мололи в шаровой мельнице объемом 5 л в среде изопропилового спирта в течение некоторого времени при каскадном режиме. Загрузку мельницы проводили из расчета отношения масса корундовых шаров : масса размалываемого порошка не менее чем 1 : 4. После отделения целевого продукта от спирта на вакуумном фильтре осадок промывали объемом изопропанола, равным объему осадка, и сушили. Промывание изопропанолом проводили для исключения слипания порошка MgO в прочные агрегаты, возникающие при сушке его спиртовой суспензии. Все высушенные порошки, по данным РФА, представляли собой кубическую модификацию MgO без заметных примесей.

Для получения образцов на основе MgO с минимальным количеством пор его синтез осуществляли прессованием заготовок с последующим обжигом. Приготовление пресс-порошка для полусухого прессования проводили следующим образом. В сосуд с 3 л дистиллированной воды устанавливали пропеллерную мешалку с частотой вращения 1200 об/мин. Затем в суспензию порционно добавляли полученный ранее матричный порошок в количестве 500 г; каждую порцию вводили только после полного размешивания предыдущей. После завершения этого процесса продолжали перемешивание и в полученную суспензию вводили 10 %-ный водный раствор ПВС в количестве 1 %. После завершения перемешивания и извлечения мешалки смесь выливали в равный объем изопропанола и размешивали вручную до получения однородной массы, а затем отстаивали. Водно-изопропанольный раствор удаляли с полученного творожистого осадка декантацией. Осадок заливали изопропанолом в количестве 2 л на 1 кг массы, перемешивали и после выдержки 30–40 мин фильтровали под вакуумом. Полученную массу сушили на воздухе до остаточной влажности 7–10 %. В процессе сушки массу несколько раз разминали для устранения склеивания в сплошной труднодробимый блок. Высушенный продукт измельчали в ступке до прохода через сито с размером ячейки 0,5–0,8 мм. Таким образом, получали пресс-порошок, который в дальнейшем использовали для прессования. Использование данного способа позволяет обеспечить равномерное распределение малого количества весьма вязкого при рабочих концентрациях ПВС, выступающего в роли временной технологической связки. Заготовки прессовали в стальной пресс-форме с двусторонним прило-

жением усилий прессования. Давление прессования от 60 до 170 МПа.

Практически все способы получения керамических материалов основаны на процессах спекания, протекающих по твердо- или жидкофазовому механизму [20–23]. Спекание MgO протекает по твердофазовому механизму, который предполагает, что возникновение контактов между частицами порошка с последующей агломерацией частиц и образованием прочного беспористого тела происходит за счет диффузии ионов, составляющих кристаллическую решетку MgO без образования жидкой фазы на границах между спекаемыми частицами. Такой механизм спекания предполагает применение жестких условий обжига материалов: температуры выше 1500 °С и предварительного прессования заготовок для формирования между частицами большого числа контактов. Материалы из MgO, получаемые при указанных ниже давлениях прессования и температурах обжига, деформируются и растрескиваются после обжига. При этом материалы, полученные при давлении прессования выше 110 МПа, также склонны к растрескиванию, что связано с возникновением перепрессовочных трещин. Отпрессованные заготовки обжигали от 1500 до 1700 °С.

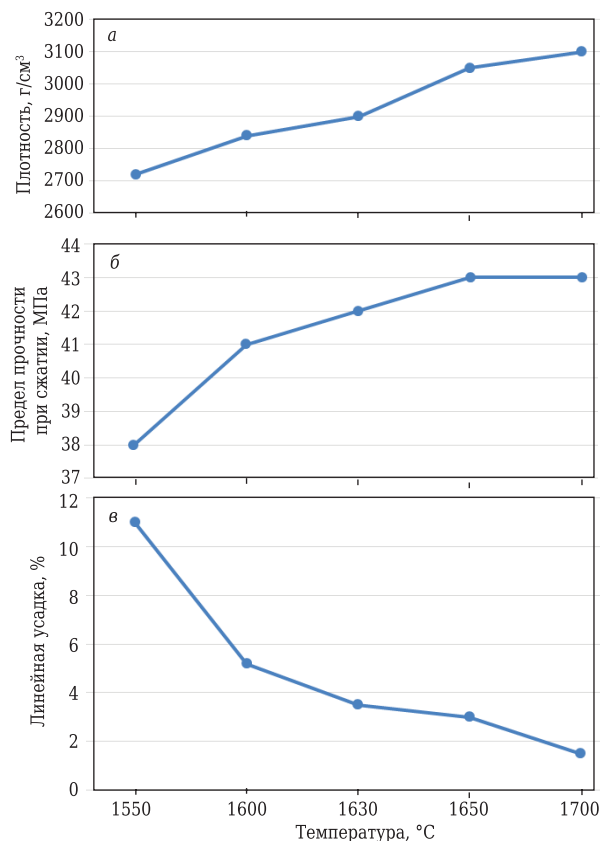


Рис. 1. Зависимости плотности (а), предела прочности при сжатии (б) и линейной усадки при 1730 °С (в) от температуры обжига при изготовлении матричного компонента ККМ

Результаты обжига заготовок показали, что все три типа матричных компонентов не содержат заметных примесей. Однако у матричных компонентов, полученных из $MgCl_2$ двумя способами, наблюдается заметно меньший предел прочности при сжатии после обжига: у матричного компонента, полученного из товарного MgO, он составляет 50 МПа, а у матричных компонентов из $MgCl_2$ 30 МПа.

Результаты влияния температуры обжига на плотность, предел прочности при сжатии и линейную усадку матричного компонента после термообработки при 1730 °С в течение 1 ч показаны на рис. 1.

Установлено, что максимальный предел прочности материала достигается при температурах обжига выше 1600 °С. Эти данные в целом коррелируют с изменением плотности образцов материала, которая увеличивается при повышении температуры обжига и достигает 3050–3100 кг/м³ при 1650–1700 °С. При этом зависимость линейной усадки материалов от температуры обжига практически линейно и ожидаемо уменьшается до 1,5 % при 1700 °С.

Плотность полученных материалов на основе MgO составляет 3050–3100 кг/м³, что ниже теоретически достижимой (для монокристаллического MgO 3620 кг/м³) и может свидетельствовать о наличии в материале пористости.

По данным РФА, в матричном компоненте ККМ присутствует только кубический MgO без примесей (рис. 2).

Структура всех исследуемых образцов представляет собой матрицу из MgO, в которой присутствуют спеченные зерна-частицы MgO и межзеренные поры. Размер спеченных зерен соответствует размеру частиц MgO в исходных порошках и составляет 0,2–1 мкм (рис. 3).

Оксидный материал имеет равномерную структуру без заметных трещин (см. рис. 3, а, б). На изломе спеченные частицы, из которых состоит керамический материал, имеют оплавленную поверхность (см. рис. 3, в). При этом материал имеет поры размерами до 10 мкм (см. рис. 3, г). Установлено, что при использовании промыш-

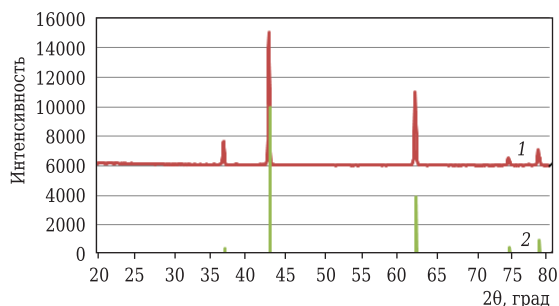


Рис. 2. Рентгенограмма образца (1) и штрих-рентгенограмма кубического MgO (78-0430 PDF 2) (2)

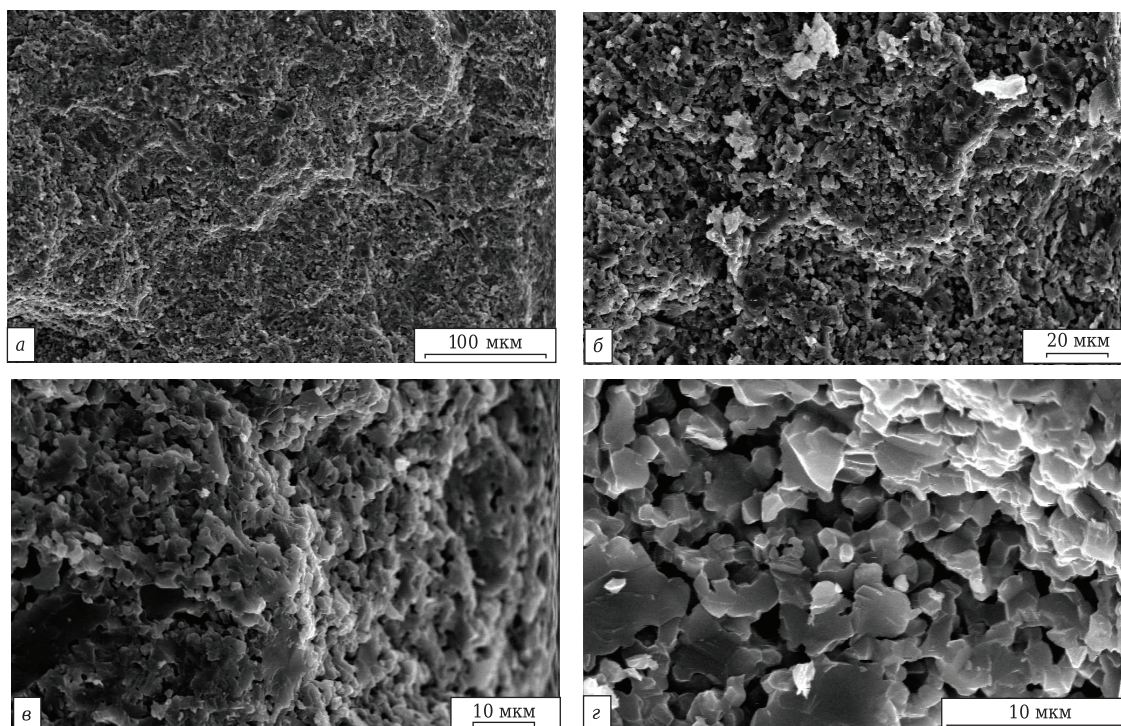


Рис. 3. Микроструктура образцов материала на основе MgO, полученного прессованием при давлении 110 МПа и обжиге при 1600 °С

ленного MgO в качестве прекурсора для образцов спеченного материала в них отсутствует нарушение структуры, что, несомненно, влияет на изменение их теплофизических и физико-механических свойств. Образцы не имеют трещин и обладают равномерной пористостью, что является причиной их достаточно высокого предела прочности при сжатии (до 43 МПа) и низкой усадки в обжиге при 1700 °С (до 1,5 %).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Состав и морфология спеченного материала на основе MgO, полученного из промышленно производимого товарного порошка MgO, не оказывает существенного влияния на его теплофизические и физико-механические свойства. Для дальнейших исследований был выбран следующий прекурсор для синтеза керамического материала: товарный порошок MgO по ГОСТ 4526–75 со средним диаметром частиц 0,2÷1 мкм, подвергаемый регенерирующему обжигу в электрической печи сопротивления при 1350 °С в течение 2 ч. В дальнейшем на основании результатов настоящей работы возможно изучение влияния способа изготовления материала на его свойства.

Библиографический список

1. **Каблов, Е. Н.** Материалы нового поколения — основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / *Е. Н. Каблов* // Интеллект и технологии. — 2016. — Т. 14, № 2. — С. 16–21.

2. **Кононов, В. А.** Размышления о кризисе в огнеупорной отрасли / *В. А. Кононов* // Новые огнеупоры. — 2014. — № 3. — С. 75–86.

3. **Каблов, Е. Н.** Синтез, структура и свойства алюмосиликатной стеклокерамики, модифицированной оксидом циркония / *Е. Н. Каблов, А. С. Чайникова, Н. Е. Щеголева* [и др.] // Неорганические материалы. — 2020. — Т. 56, № 10. — С. 1123–1129.

4. **Каблов, Е. Н.** Радиопрозрачная стеклокерамика на основе стронцийалюмосиликатного стекла / *Е. Н. Каблов, Д. В. Гращенков, Н. Е. Щеголева* [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2016. — № 6. — С. 31–37.

5. **Бабашов, В. Г.** Пористая керамика для фильтрации расплавов металлов и горячих газов (обзор) / *В. Г. Бабашов, Н. М. Варрик, Т. А. Карасева* // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2020. — Т. 90, № 8. — Ст. 6. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-54-63.

6. **Истомин, А. В.** Переработка отходов производства высокотемпературного теплозащитного материала / *А. В. Истомин, С. Г. Колышев* // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2021. — Т. 95, № 1. — Ст. 10. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-1-97-104.

7. **Бабашов, В. Г.** Исследование неравномерности прочностных свойств высокотемпературных ККМ / *В. Г. Бабашов, В. Г. Максимов, В. В. Бутаков, С. Г. Колышев* // Электрон. науч.-техн. журн. Труды ВИАМ. — 2021. — № 6. — Ст. 012. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-123-134.

8. **Тарасовский, В. П.** Исследование свойств зернистой огнеупорной керамики из порошков плавного и спеченного периклаза / *В. П. Тарасовский, Б. Л. Крас-*

ный, В. В. Рыбальченко [и др.] // Сб. «Актуальные проблемы порошкового материаловедения. Материалы международной научно-технической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения академика В. Н. Анциферова»: под ред. А. А. Ташкинова. — 2018. — С. 356–361.

9. **Красный, Б. Л.** Возможность применения высококачественного плавного периклаза в технологии изготовления тиглей для вакуумно-индукционной плавки / Б. Л. Красный, К. И. Иконников, В. С. Аниканов [и др.] // Литые и металлургия. — 2019. — № 3. — С. 60–64.

10. **Пат. 2001896 Российская Федерация.** Способ изготовления огнеупорных тиглей и подставок / Гиндулина В. З., Плетнёв П. М., Павлова В. И., Фёдоров В. Е., Корпачева А. И. — № 5008506/33; заявл. 25.11.91; опубл. 30.10.93, Бюл. № 39–40.

11. **Пат. 2124487 Российская Федерация.** Периклазошпинельный огнеупор / Савченко Ю. И., Шубин В. И. — № 98105790/03; заявл. 06.04.98; опубл. 10.01.99.

12. **Пат. 2148049 Российская Федерация.** Шпинельно-периклазоуглеродистый огнеупор / Чукай А. М., Гореев Н. Г., Шатилов О. Ф., Бибаев В. М., Гущин В. Я., Коптелов В. Н., Фролов О. И., Спесивцев С. В., Елкина Т. Б. — № 97118321/03; заявл. 30.10.1997; опубл. 27.04.2000, Бюл. № 12.

13. **Аксельрод, Л. М.** Разработка новых огнеупорных материалов для вращающихся печей цементной промышленности / Л. М. Аксельрод, О. Н. Пицук, И. Г. Маряев [и др.] // Новые огнеупоры. — 2017. — № 1. — С. 10–14.

14. **Лидин, Р. А.** Химические свойства неорганических веществ / Р. А. Лидин, В. А. Молочко, Л. Л. Андреева; 3-е изд. под ред. Р. А. Лидина. — М.: Химия, 2000. — 480 с.

15. **Кингери, У. Д.** Введение в керамику. 2-е изд. / У. Д. Кингери. — М.: Издательство литературы по строительству, 1967. — 576 с.

16. Химическая технология керамики: уч. пособие для вузов / под ред. И. Я. Гузмана. — М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.

17. **Pat. 3808014 USA.** Refractory magnesia. — № 328490; filed 31.01.73; publ. 30.04.74.

18. **Pat. 3232762 Japan.** Magnesia-containing refractory. — № 2843690; filed 09.02.90; publ. 16.10.91.

19. **Pat. 2003246669 Japan.** Magnesia-based refractory. — № 2002047635; filed 25.02.2002; publ. 02.09.2003.

20. **Матренин, С. В.** Техническая керамика / С. В. Матренин, А. И. Слосман. — Томск: изд-во ТПУ, 2004. — 74 с.

21. **Бакунов, В. С.** Особенности спекания оксидной керамики / В. С. Бакунов, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. — 2011. — № 7. — С. 9–13.

22. **Бучилин, Н. В.** Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита / Н. В. Бучилин, Г. Ю. Люлюкина, Н. М. Варрик // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. — 2017. — № 5. — Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.07.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.

23. **Гегузин, Я. Е.** Физика спекания; 2-е изд., перераб. и доп. / Я. Е. Гегузин. — М.: Наука, 1984. — 312 с. ■

Получено 20.09.21

© В. Г. Бабашов, В. Г. Максимов,
В. В. Бутаков, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Aluminium China 2022 — международная выставка алюминиевой промышленности

6–8 июля 2022 г. Шанхай, Китай, Shanghai New International Expo Centre (SNIEC)

Ведущая в Азии платформа для поиска, обучения, создания сетей для всей цепочки алюминиевой промышленности, охватывающая сырье, полуфабрикаты и готовую продукцию для разных отраслей применения алюминия, а также сопутствующее технологическое оборудование, аксессуары, вспомогательные и расходные материалы.

 **中国国际铝工业展览会**
ALUMINIUM CHINA

6-8 JULY 2022 Shanghai New International Expo Centre

ALUMINIUM CHINA

www.expomart.ru



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

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

УДК 666.3:546.28'171]:621.914.22

ВЛИЯНИЕ ПОКРЫТИЙ AlN И TiN НА ТЕПЛОВОЕ И НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ Si₃N₄-TiC-КЕРАМИКИ В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВОГО ПОТОКА

Изучены особенности влияния покрытий AlN и TiN на тепловое и напряженное состояние поверхностного слоя Si₃N₄-TiC-керамики под действием теплового потока. Установлено, что покрытие TiN более благоприятно влияет на напряженное состояние структурных элементов керамики, а покрытие AlN — на напряженное состояние границы между покрытием и керамикой.

Ключевые слова: Si₃N₄-TiC-керамика, поверхностный слой (ПС), покрытия AlN и TiN, тепловая нагрузка, напряженно-деформированное состояние, интенсивность напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность изучения высокотемпературных эффектов в нитридной керамике определяется необходимостью повышения эксплуатационной надежности деталей газотурбинных двигателей, режущих и деформирующих инструментов [1, 2]. Большое число публикаций по высокотемпературному поведению Si₃N₄-керамики служит базисом для детального понимания эксплуатационных возможностей этой керамики [3–21]. На основе обобщения результатов приведенных статей, охватывающих широкий диапазон исследований, построена логическая связь температуры с разными по природе эффектами в Si₃N₄-керамике. Тепловое воздействие на керамику приводит к изменению ее структуры, формированию микроструктурных напряжений, зарождению и росту трещин, разрушению изделия. Особое место в этой цепочке связей принадлежит покрытиям, наносимым на рабочие поверхности керамических деталей и инструментов, которые, как правило, снижают температуру и существенно влияют на поведение поверхностного слоя (ПС) Si₃N₄-керамики.

Исследования влияния температуры в диапазоне 650–1500 °C на структуру Si₃N₄-керамики показали, что при нагреве до 950 °C увеличи-

вается толщина межзеренной фазы, а при последующем охлаждении наблюдается обратный эффект [3]. Этот результат убедительно доказывает наличие микроструктурной упругой деформации на границах зерен Si₃N₄ под действием температуры и, соответственно, объясняет природу образования несплошностей. Доминирующим механизмом зарождения дефектов на границах зерен при нагреве авторы публикации [4] считают также образование несплошностей под влиянием сформировавшихся напряжений. Эти структурные дефекты, имеющие тепловую природу происхождения, в дальнейшем трансформируются в трещины, которые снижают прочность керамики при высокой температуре. Характер и интенсивность роста трещин в индентированных образцах Si₃N₄-керамики под действием термодинамических нагрузок в диапазоне 500–1000 °C описаны в статье [5]. Определены температуры, число циклов, напряжения в образцах и значения критических напряжений, при которых рост трещин становится нестабильным. На основе выявленной взаимосвязи температуры со свойствами инструментальной Si₃N₄-керамики уточнена область эффективного использования разработанных инструментов [6, 7].

В результате исследований пластин из Si₃N₄-керамики с разными многослойными покрытиями на основе TiN и TiAlSiN выявлена корреляция трибологических характеристик с твердостью и адгезией этих покрытий к керамике [8]. Влияние циклического изменения температуры в диапазоне 40–250 °C на образцы Si₃N₄-керамики со слоями меди разной толщиной описано в публикации [9]. Установлено, что



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

на образцах со слоем меди толщиной 150 мкм трещины отсутствуют после 1000 циклов, а со слоем меди толщиной 300 мкм образуются уже после 100 циклов. Образцы со слоем меди толщиной 150 мкм имели более высокие значения прочности после 10 и 1000 циклов термоциклического нагружения. Сравнительный анализ интенсивности износа инструмента с исходными режущими пластинами Si_3N_4 -керамики и с теми же пластинами, имевшими алмазоподобное покрытие на рабочих поверхностях, показал, что покрытие оказывает значительный положительный эффект на работоспособность керамических инструментов [10]. В публикации [11] показано, что интенсивность износа инструментов из Si_3N_4 -керамики с покрытием коррелирует с напряженно-деформированным состоянием их ПС, причем рациональный выбор покрытия для инструмента из Si_3N_4 -керамики, проектируемого для определенных условий эксплуатации, позволяет обеспечить его надежность.

Цель настоящей работы — изучить особенности влияния покрытий AlN и TiN на изменение теплового и напряженного состояния ПС Si_3N_4 -TiC-керамики под действием теплового потока. Настоящая статья является продолжением предыдущей статьи [22].

МЕТОДИКА ЧИСЛЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Численные эксперименты выполнены в автоматизированной системе термпрочностных расчетов KS-SL v.1.0 с использованием расчетной схемы и метода контрольных точек (КТ), приведенных в статье [22]. На конструкцию действовал тепловой поток $Q = 9 \cdot 10^8$ Вт/м² при коэффициенте теплоотдачи в окружающую среду $h = 1 \cdot 10^5$ Вт/(м²·град). Рассчитывали температуру T и интенсивность напряжений σ_i в шести поверхностях C1–C6, формирующих три межфазные границы в ПС керамики (табл. 1). Для анализа деформации ПС оценивали горизонтальные u и вертикальные v перемещения КТ99, КТ100 и КТ101, которые располагались в поверхностях C6, C5 и C4. Исследовали тепловое и напряженное состояние ПС нитридной керамики двух систем: Si_3N_4 (зерно) – Y_2O_3 (межзеренная фаза) – Si_3N_4 (матрица) и TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытиями AlN или TiN толщиной 2 мкм.

По результатам расчетов определяли статистические характеристики для T и σ_i : наи-

меньшие $T_{\min}$ и $\sigma_{\min}$, наибольшие $T_{\max}$ и $\sigma_{\max}$, средние $T_{\text{ср}}$ и $\sigma_{\text{ср}}$; $\Delta\sigma_i$ — диапазон изменения σ_i ; медиану M_e для σ_i и стандартное отклонение s для T и σ_i для каждой поверхности. Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС Si_3N_4 -TiC-керамики под действием теплового потока оценивали с использованием коэффициентов K_1 , K_2 , K_3 , K_4 , K_5 и K_6 , которые относятся к статистическим характеристикам $\sigma_{\min}$, $\sigma_{\max}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{\text{ср}}$ и s соответственно. Порядок расчета коэффициентов K_1 – K_6 приведен в публикации [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурное поле в ПС Si_3N_4 -TiC-керамики с покрытием, сформированное под действием теплового потока, показано на примере керамики системы TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием TiN (рис. 1, а). Это поле является типичным для керамики обеих систем с покрытиями AlN и TiN. Установлено, что вид системы керамики и материал покрытий не влияют на форму изотерм, ориентированных относительно КТ99, но существенно влияют на удаленность изотерм с одинаковой температурой от этой КТ, что означает зависимость градиента температур от вида системы керамики и материала покрытия.

В ПС керамики системы TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием TiN зафиксирован наибольший градиент температур, системы Si_3N_4 – Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием AlN — наименьший. Наибольшая T формируется в поверхности C6 (рис. 1, б), причем максимальная T зафиксирована в системе Si_3N_4 – Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием AlN, а минимальная — в системе TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием TiN. В этой поверхности керамики системы Si_3N_4 – Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием AlN температура T изменяется от 289 ($T_{\min}$) до 710 °C ($T_{\max}$) при $T_{\text{ср}} = 580$ °C и $s = 123,1$, с покрытием TiN — от 208 до 394 °C при $T_{\text{ср}} = 339,9$ °C и $s = 53,5$; в керамике системы TiC– Y_2O_3 – Si_3N_4 с покрытием AlN — от 281 до 618 °C при $T_{\text{ср}} = 526,6$ °C и $s = 96,6$, с покрытием TiN — от 205 до 376 °C при $T_{\text{ср}} = 328,6$ °C и $s = 49$.

Схема деформации ПС Si_3N_4 -TiC-керамики с покрытием под действием теплового потока, типичная для обеих систем и покрытий, показана на рис. 2. Видно, что деформация происходит в результате выдавливания локального поверхностного объема конструкции. Наибольшие горизон-

Таблица 1. Поверхности, формирующие межфазные границы в ПС керамики с покрытием

Обозначение поверхности	Выделенные поверхности, формирующие межфазные границы в ПС Si_3N_4 -TiC-керамики с покрытием	Номер КТ
C1	Поверхность зерна, примыкающая к межзеренной фазе	КТ1–КТ18
C2	Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к зерну	КТ19–КТ34
C3	Поверхность межзеренной фазы, примыкающая к матрице	КТ35–КТ50
C4	Поверхность матрицы, примыкающая к межзеренной фазе	КТ51–КТ66; КТ99
C5	Поверхности зерна, межзеренной фазы и матрицы, примыкающие к слою покрытия	КТ67–КТ82; КТ100
C6	Поверхность слоя покрытия, примыкающая к зерну, межзеренной фазе и матрице	КТ83–КТ98; КТ101

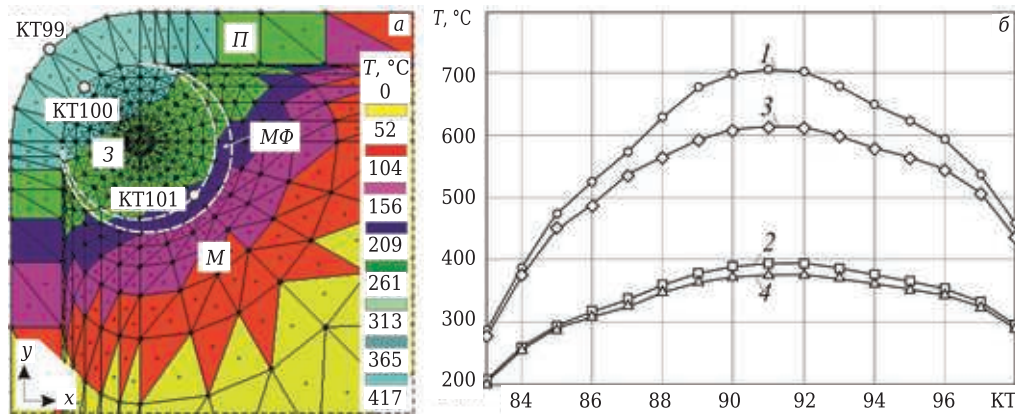


Рис. 1. Температурное поле в ПС керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN (а) и характер изменения T в поверхности $C6$ систем $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN (1) и TiN (2) и $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN (3) и TiN (4) под действием теплового потока (б)

тальные u и вертикальные v перемещения имеет покрытие в точке KT99 , которая перемещается по стрелке в точку KT99^1 . Результаты расчетов u и v $\text{KT99}-\text{KT101}$ для керамики разных систем и с покрытиями различаются. Степень деформации ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ ниже, чем у керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$.

Установлено, что в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN значения u и v при перемещении KT99 в положение KT99^1 составляют $-0,024$ и $0,018$ мкм, при перемещении KT100 в положение KT100^1 $-0,016$ и $0,011$ мкм, при перемещении KT101 в положение KT101^1 $-0,0054$ и $0,0042$ мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют $-0,019$ и $0,015$ мкм, $-0,013$ и $0,0093$ мкм и $-0,0049$ и $0,0039$ мкм соответственно.

В ПС керамики системы $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют $-0,027$ и $0,022$ мкм, $-0,021$ и $0,017$ мкм и $-0,0048$ и $0,0037$ мкм соответственно. В ПС керамики той же системы с покрытием TiN значения u и v при аналогичных перемещениях составляют $-0,022$ и $0,017$ мкм, $-0,016$ и $0,013$ мкм и $-0,0044$ и $0,0035$ мкм соответственно.

Установлено, что поля σ_i , сформировавшиеся в ПС керамики систем $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ и $\text{TiC}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием теплового потока, характеризуются наибольшими значениями в локальных объемах покрытия и на отдельных участках границы керамика – покрытие. В качестве примера на рис. 3 показано поле σ_i в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN . Наибольшие значения σ_i (от 482 до 643 МПа) фиксируются в области покрытия между KT99 и KT00 , наименьшие (до 161 МПа) — в зерне и межзеренной фазе керамики.

Характер изменения σ_i в поверхностях $C1-C6$ ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием теплового потока показан на рис. 4. Видно, что во всех поверхно-

стях, кроме поверхности $C5$, покрытие не оказывает значимого влияния на форму кривых, но изменяет значения σ_i . Установлено, что кривые

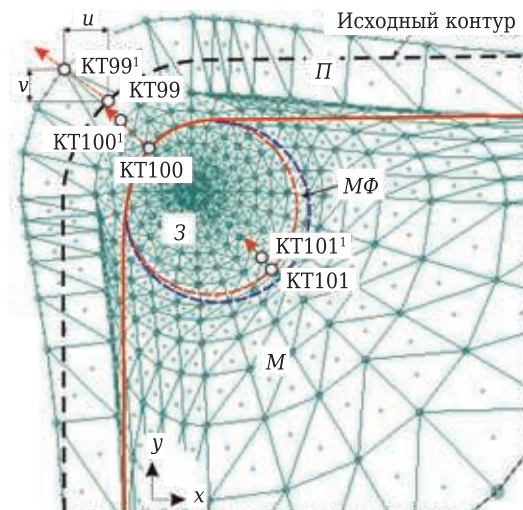


Рис. 2. Схема деформации ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN под действием теплового потока

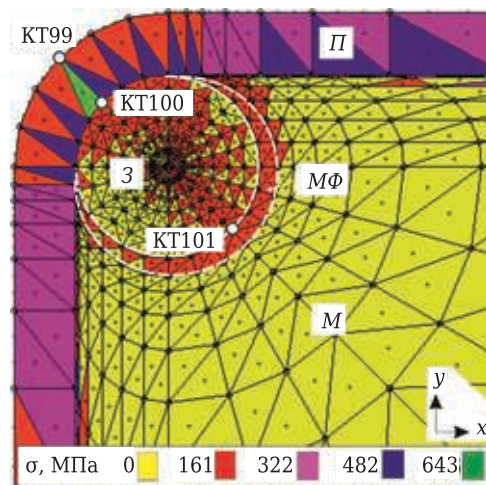


Рис. 3. Поле σ_i в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN под действием теплового потока

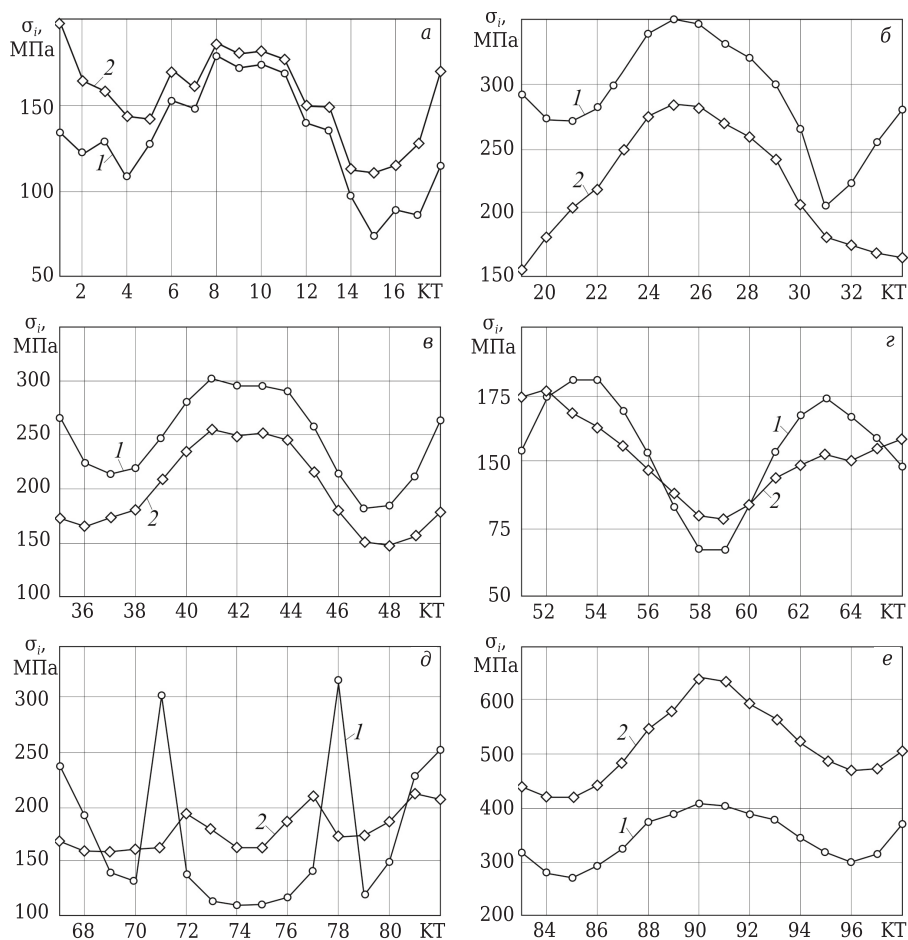


Рис. 4. Характер изменения σ_r в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN (1) и TiN (2) под действием теплового потока

для поверхностей C1–C4 и C6 характеризуются короткими чередующимися участками КТ, на которых значения σ_r периодически изменяются, в сторону как уменьшения, так и увеличения. Наибольшие значения σ_r в поверхностях C1–C3 и C6 фиксировали в центральной части кривых (см. рис. 4, а–в, е), в поверхности C4 — на левом периферийном участке (см. рис. 4, г). Кривые для поверхности C5 имеют ломаную форму, причем для керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN кривая характеризуется наличием пиковых значений σ_r на левом и правом периферийных участках. Для керамики этой системы с покрытием TiN характер кривой более сглаженный, пиковые значения отсутствуют (см. рис. 4, д).

В поверхности C1 наименьшие σ_r фиксируются в КТ15, а наибольшие — в КТ1 и КТ8 (см.

рис. 4, а), в поверхности C2 наименьшие σ_r фиксируются в КТ31 и КТ19, а наибольшие — в КТ25 (см. рис. 4, б), в поверхности C3 наименьшие σ_r фиксируются в КТ47 и КТ48, а наибольшие — в КТ41 (см. рис. 4, в), в поверхности C4 наименьшие σ_r фиксируются в КТ58 и КТ59, а наибольшие — в КТ52 и КТ54 (см. рис. 4, г), в поверхности C5 наименьшие σ_r фиксируются в КТ69 и КТ75, а наибольшие — в КТ78 и КТ81 (см. рис. 4, д), в поверхности C6 наименьшие значения σ_r фиксируются в КТ84 и КТ85, а наибольшие — в КТ90 (см. рис. 4, е).

Значения статистических характеристик для σ_r в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием теплового потока приведены в табл. 2. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в поверхности C6 с

Таблица 2. Статистические характеристики ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN / TiN*

Поверхность	$\sigma_{\text{мин}}$, МПа	$\sigma_{\text{макс}}$, МПа	$\Delta\sigma_r$, МПа	M_e , МПа	$\sigma_{\text{ср}}$, МПа	s
C1	73/102	178/190	105/88	131/150,5	130,3/152,1	31,6/33,3
C2	205/156	350/285	145/129	287/214	290,4/220,4	41,9/46
C3	182/149	303/255	121/106	253,5/180	247,6/197,8	40,5/38,7
C4	82/107	212/204	130/97	164,5/154	160,6/154	41,8/29,2
C5	105/159	314/213	209/54	138,5/173,5	172,3/179,6	71,5/19
C6	273/419	414/644	141/225	340,5/496,5	345,9/514,9	46,4/72,9

* В числителе — для керамики с покрытием AlN; в знаменателе — для керамики с покрытием TiN.

покрытием TiN, наименьшие — в поверхности C1 с покрытием AlN, причем наибольшие значения $\sigma_{ср}$ больше, чем наименьшие, в 4 раза. Наибольшие значения s зафиксированы в поверхности C6 с покрытием TiN, наименьшие — в поверхности C5 с покрытием TiN, причем наибольшие значения s больше, чем наименьшие, в 3,8 раза.

Характер изменения σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы TiC–Y₂O₃–Si₃N₄ с покрытиями AlN и TiN под действием теплового потока показан на рис. 5. Следует отметить существенное отличие форм кривых для большинства поверхностей этой системы от системы Si₃N₄–Y₂O₃–Si₃N₄. Исключение составляют кривые для поверхностей C1 и C4: в них значения σ_i изменяются практически идентично с системой Si₃N₄–Y₂O₃–Si₃N₄.

Основным различием формы кривых для поверхностей C2, C3, C5 и C6 ПС керамики системы TiC–Y₂O₃–Si₃N₄ от системы Si₃N₄–Y₂O₃–Si₃N₄ с покрытиями AlN и TiN является формирование наибольших значений на периферийных участках кривых.

В поверхности C1 наименьшие σ_i фиксируются в КТ15 и КТ17, а наибольшие — в КТ8 (см. рис. 5, а), в поверхности C2 наименьшие σ_i фиксируются в КТ26, а наибольшие — в КТ31 и КТ23 (см. рис. 5, б), в поверхности C3 наименьшие σ_i фиксируются в КТ43, а наибольшие — в КТ38 и КТ35 (см. рис. 5, в), в поверхности C4 наименьшие σ_i фиксируются в КТ58, а наибольшие — в КТ52 и КТ51 (см. рис. 5, г), в поверхности C5 наименьшие σ_i фиксируются в КТ76 и КТ75, а наибольшие — в КТ81 (см. рис. 5, д),

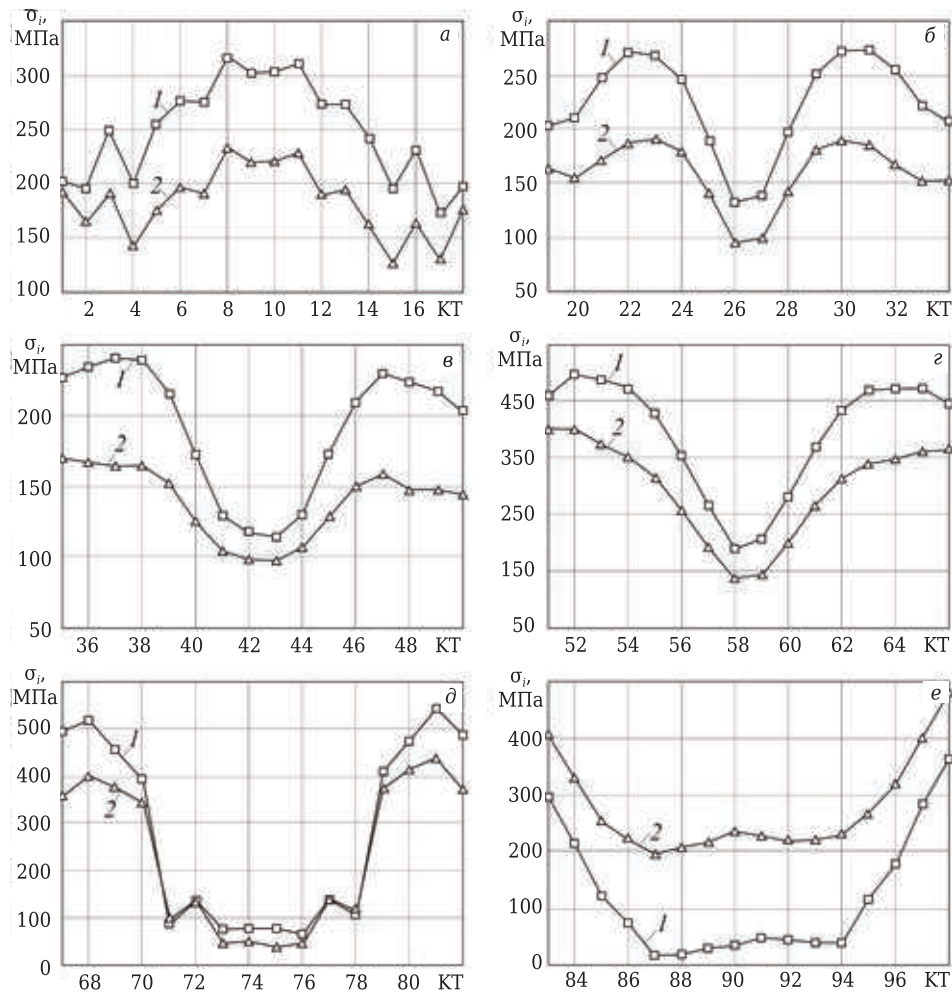


Рис. 5. Характер изменения σ_i в поверхностях C1 (а), C2 (б), C3 (в), C4 (г), C5 (д) и C6 (е) керамики системы TiC–Y₂O₃–Si₃N₄ с покрытием AlN (1) и TiN (2) под действием теплового потока

Таблица 3. Статистические характеристики ПС керамики системы TiC–Y₂O₃–Si₃N₄ с покрытием AlN / TiN*

Поверхность	$\sigma_{мин}$, МПа	$\sigma_{макс}$, МПа	$\Delta\sigma_i$, МПа	M_e , МПа	$\sigma_{ср}$, МПа	s
C1	172/127	319/235	147/108	254/191	249,4/183,8	46,2/31,8
C2	133/95	275/191	142/96	234,5/166	225,4/160,1	44,9/29,6
C3	114/96	241/168	127/72	213,5/147	192,6/137,7	46,3/25,3
C4	193/136	502/403	309/267	444/330	398,7/299,6	103,8/88,3
C5	64/36	544/437	480/401	263/239	282,4/231,6	199,7/159,8
C6	18/202	372/486	354/284	60,5/237	121/281,8	114,1/85,1

* В числителе — для керамики с покрытием AlN; в знаменателе — для керамики с покрытием TiN.

Таблица 4. Коэффициент значимости покрытий AlN и TiN ПС керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}^*$

Коэффициент значимости	C1	C2	C3	C4	C5	C6
K_1	0,72/1,35	1,31/1,4	1,22/1,19	0,77/1,42	0,66/1,78	0,65/0,09
K_2	0,94/1,36	1,23/1,44	1,18/1,43	1,04/1,25	1,47/1,24	0,64/0,77
K_3	1,22/1,36	1,12/1,48	1,14/1,76	1,34/1,16	3,9/1,2	0,63/1,24
K_4	0,87/1,33	1,34/1,41	1,41/1,45	1,07/1,35	0,8/1,1	0,69/0,26
K_5	0,86/1,36	1,32/1,41	1,25/1,4	1,04/1,33	0,96/1,22	0,67/0,43
K_6	0,95/1,45	0,91/1,52	1,04/1,8	1,43/1,18	3,8/1,25	0,64/1,34

* В числителе — для керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$; в знаменателе — для керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$.

в поверхности C6 наименьшие значения σ_i фиксируются в КТ87, а наибольшие — в КТ98 (см. рис. 5, е). По аналогии с керамикой системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ в поверхности C5 ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN отмечено присутствие пиковых значений σ_i .

Значения статистических характеристик для σ_i в поверхностях C1–C6 ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытиями AlN и TiN под действием теплового потока приведены в табл. 3. Наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ зафиксированы в поверхности C4 с покрытием AlN, наименьшие — в поверхности C6 с покрытием AlN, причем наибольшие значения $\sigma_{\text{ср}}$ больше, чем наименьшие, в 3,3 раза. Наибольшие значения s зафиксированы в поверхности C5 с покрытием AlN, наименьшие — в поверхности C3 с покрытием TiN, причем наибольшие значения s больше, чем наименьшие, в 7,9 раза.

Коэффициенты значимости покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики в условиях теплового нагружения приведены в табл. 4. Видно, что покрытие TiN оказывает более благоприятное влияние на напряженное состояние ПС керамики двух систем, чем покрытие AlN, о чем свидетельствуют значения $K_1\text{--}K_6 > 1$. В наибольшей степени положительный эффект покрытия TiN на напряженное состояние ПС проявляется в керамике системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$, в которой значения $K_1\text{--}K_6 > 1$ отмечены в поверхностях C1–C5. Однако на границе между покрытием AlN и керамикой формируются мень-

шие напряжения, о чем свидетельствуют значения коэффициентов $K_1\text{--}K_6$ в поверхности C6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате численных экспериментов определены особенности влияния покрытий AlN и TiN на тепловое и напряженное состояние ПС нитридной керамики под действием теплового потока. Формирование наиболее низких температур зафиксировано в ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN, а наиболее высокие температуры образуются в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN. По критерию наименьших перемещений КТ99–КТ101 при тепловой деформации покрытие TiN оказывает более благоприятное влияние, чем покрытие AlN. Наименьшие значения u и v зафиксированы в ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN, а наибольшие — в ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием AlN. Покрытия AlN и TiN по-разному влияют на напряженное состояние ПС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--TiC}$ -керамики в условиях теплового нагружения, причем коэффициент значимости покрытий также зависит от системы керамики и поверхности. Наименьшие значения показателей $\sigma_{\text{макс}}$, $\Delta\sigma_i$, M_e , $\sigma_{\text{ср}}$ и s зафиксированы в поверхностях C4 и C5 ПС керамики системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN, в поверхностях C2 и C3 в ПС керамики системы $\text{TiC--Y}_2\text{O}_3\text{--Si}_3\text{N}_4$ с покрытием TiN. В поверхностях C1 и C6 распределение статистических показателей по системам керамики неоднозначно.

Библиографический список

1. **Bocanegra-Bernal, M. H.** Mechanical properties of silicon nitride-based ceramics and its use in structural applications at high temperatures / M. H. Bocanegra-Bernal, Branko Matovic // Mater. Sci. Eng., A. — 2010. — Vol. 527, № 6. — P. 1314–1338.
2. **Kuzin, Valery V.** A new generation of ceramic tools / Valery V. Kuzin, Sergey N. Grigor'ev, David R. Burton [et al.] // Proceedings of the 10th International Conference on Manufacturing Research ICMR-2012, 2012. — P. 523–528.
3. **Bhattacharyya, Somnath.** The evolution of amorphous grain boundaries during in-situ heating experiments in Lu–Mg doped Si_3N_4 / Somnath Bhattacharyya, Anandh Subramaniam, Christoph T. Koch [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2006. — Vol. 422, № 1/2. — P. 92–101.
4. **Guo, Gangfeng.** Direct measurement of residual stresses and their effects on the microstructure and

mechanical properties of heat-treated Si_3N_4 ceramics II: with CeO_2 as a single additive / Gangfeng Guo, Jianbao Li, Xiaozhan Yang [et al.] // Acta Mater. — 2007. — Vol. 55, № 9. — P. 3245–3251.

5. **Gondar, Ernest.** Verification of the stresses developed in silicon nitride by repeated thermal shocks / Ernest Gondar, Tomas Hlava, Miroslav Rosko // J. Eur. Ceram. Soc. — 2006. — Vol. 26, № 9. — P. 1743–1752.

6. **Kuzin, V. V.** Wear of tools from nitride ceramics when machining nickel-based alloys / V. V. Kuzin, M. A. Volosova, M. Yu. Fedorov // J. Frict. Wear. — 2013. — Vol. 34, № 3. — P. 199–203.

Кузин, В. В. Износ инструментов из нитридной керамики при обработке никелевых сплавов / В. В. Кузин, М. А. Волосова, М. Ю. Федоров // Трение и износ. — 2013. — Т. 34, № 3. — С. 265–271.

7. **Kuzin, V. V.** Effectiveness of the nitride ceramic cutting tools in machining the gray irons / V. V. Kuzin // Russ. Eng. Res. — 2004. — Vol. 24, № 5. — P. 21–27.

Кузин, В. В. Работоспособность режущих инструментов из нитридной керамики при обработке чугунов / В. В. Кузин // Вестник машиностроения. — 2004. — № 5. — С. 39–43.

8. **Dobrzanski, L. A.** Tribological properties of the PVD and CVD coatings deposited onto the nitride tool ceramics / L. A. Dobrzanski, D. Pakula, A. Kriz [et al.] // J. Mater. Process. Technol. — 2006. — Vol. 175, № 1–3. — P. 179–185.

9. **Miyazakia, Hiroyuki.** Effect of high temperature cycling on both crack formation in ceramics and delamination of copper layers in silicon nitride active metal brazing substrates / Hiroyuki Miyazakia, Shoji Iwakiri, Kiyoshi Hirao [et al.] // Ceram. Int. — 2017. — Vol. 43, № 6. — P. 5080–5088.

10. **Martinho, R. P.** Wear behaviour of uncoated and diamond coated Si_3N_4 tools under severe turning conditions / R. P. Martinho, F. J. G. Silva, A. M. Baptista // Wear. — 2007. — Vol. 263, № 7–12. — P. 1417–1422.

11. **Grigoriev, S.** The stress-strained state of ceramic tools with coating / S. Grigoriev, V. Kuzin, D. Burton [et al.] // Proceedings of the 37th International MATADOR Conference, 2013. — P. 181–184.

12. **Guicciardi, S.** Effects of testing temperature and thermal treatments on some mechanical properties of a Si_3N_4 -TiN composite / S. Guicciardi, C. Melandri, V. Medri [et al.] // Mater. Sci. Eng., A. — 2003. — Vol. 360, № 1/2. — P. 35–45.

13. **Tian, Xianhua.** High temperature mechanical properties of Si_3N_4 / (W, Ti) C graded nano-composite ceramic tool material / Xianhua Tian, Jun Zhao, Shuting Lei [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 6. — P. 7128–7133.

14. **Zheng, Guangming.** Thermal shock and thermal fatigue resistance of sialon- Si_3N_4 graded composite ceramic materials / Guangming Zheng, Jun Zhao, Chao Jia [et al.] // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. — 2012. — Vol. 35. — P. 55–61.

15. **Miyazakia, Hiroyuki.** Improved resistance to thermal fatigue of active metal brazing substrates for silicon carbide power modules using tough silicon nitrides

with high thermal conductivity / Hiroyuki Miyazakia, You Zhou, Shoji Iwakiri [et al.] // Ceram. Int. — 2018. — Vol. 44, № 8. — P. 8870–8876.

16. **Lin, H. T.** Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbines / H. T. Lin, M. K. Ferber // J. Eur. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 22, № 14–15. — P. 2789–2797.

17. **Lengauer, Markus.** Silicon nitride tools for the hot rolling of high-alloyed steel and superalloy wires — crack growth and lifetime prediction / Markus Lengauer, Robert Danzer // J. Eur. Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 28, № 11. — P. 2289–2298.

18. **Danzer, Robert.** Silicon nitride materials for hot working of high strength metal wires / Robert Danzer, Markus Lengauer // Engineering Failure Analysis. — 2010. — Vol. 17, № 3. — P. 596–606.

19. **Fujita, Saho.** Degradation evaluation of Si_3N_4 ceramic surface layer in contact with molten Al using microcantilever beam specimens / Saho Fujita, Junichi Tatami, Tsukaho Yahagi [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2017. — Vol. 37, № 14. — P. 4351–4356.

20. **Liao, Shengjun.** Thermal conductivity and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics with binary fluoride sintering additives / Shengjun Liao, Lijuan Zhou, Changxi Jiang [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. — 2021. — Vol. 41, № 14. — P. 6971–6982.

21. **Pakula, D.** Structure and properties of multicomponent coatings deposited onto sialon tool ceramics / D. Pakula // Archives of Materials Science and Engineering. — 2011. — Vol. 52, № 1. — P. 54–60.

22. **Кузин, В. В.** Значимость покрытий AlN и TiN для контролируемой трансформации напряженного состояния поверхностного слоя Si_3N_4 -TiC-керамики в условиях силового нагружения / В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова [и др.] // Новые огнеупоры. — 2022. — № 3. — С. 62–68. ■

Получено 04.04.22

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев,
М. Ю. Федоров, М. А. Волосова, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

www.htexporus.ru/termoobrabotka.html



ТЕРМООБРАБОТКА

Пятнадцатая международная специализированная выставка

13 - 15 сентября 2022 / Россия, Москва, ЦВК «Экспоцентр», павильон 7



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@mis.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)

Д. т. н. О. А. Аверкова, д. т. н. К. И. Логачёв (✉), Т. А. Козлов,
К. Т. Н. Е. Н. Попов

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

УДК 628.51

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТРЫВА ПОТОКА ПРИ ВХОДЕ В КРУГЛЫЕ ОТСОСЫ С ВЫСТУПОМ

Рассмотрена целесообразность применения выступов для круглых отсосов-раструбов, используемых для улавливания загрязняющих веществ. Найдены границы вихревых зон на входе в отсосы-раструбы с выступами. Определены зависимости осевой скорости всасываемого воздушного потока для разных длин выступов и углов наклона раструбов.

Ключевые слова: местная вытяжная вентиляция, круглые отсосы-раструбы, вихревые зоны, отрывные течения, метод дискретных вихрей.

ВВЕДЕНИЕ

Местная вытяжная вентиляция [1, 2] широко применяется в различных отраслях промышленности, гражданских и административных зданиях для обеспечения нормальных санитарно-гигиенических условий труда, отдыха и жизнедеятельности человека. Одним из главных элементов систем местной вентиляции является местный отсос, который непосредственно улавливает тепловые потоки [3, 4], сварочные дымы [5], пылевые аэрозоли [6, 7], пары, газы [8, 9], в том числе и при приготовлении пищи [10]. Наиболее распространены местные отсосы в виде вытяжных зонтов круглой [11], квадратной [12], щелевой [13] или прямоугольной формы. В настоящее время проводятся активные исследования по определению границ вихревых зон при входе как в отсосы [14], так и в другие фасонные элементы вентиляционных систем [15–17]. Профилирование по границам вихревых зон позволяет существенно снизить коэффициент местного сопротивления [18], а значит, и потери давления в системах вентиляции, что позволит снизить их энергопотребление. Вытяжные зонты рассматривали в виде отсосов-раструбов [11–13] без различных уступов или выступов, которые, как утверждается в ряде источников, повышают их эффективность [19, 20]. При угле раскрытия зонтов больше 60°

площадь вихревых зон резко возрастает, снижается область эффективного всасывания и следует использовать выступы (рис. 1) или уступы, позволяющие достичь эффективного всасывания. Подобные зоны с выступом используются и за рубежом [3, 21].

Цель настоящей работы — определение границ вихревых зон на входе во всасывающие зонты с выступом и эффективности их захвата.

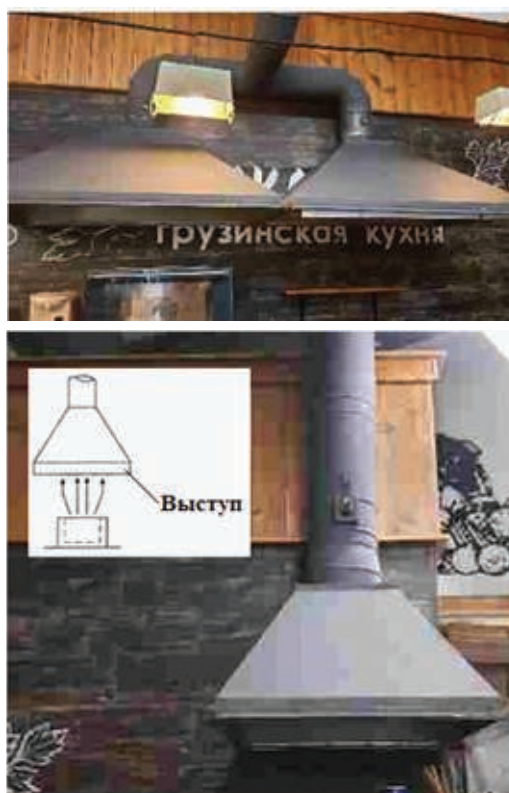


Рис. 1. Вытяжные зонты квадратной и прямоугольной формы с выступом



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

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Дискретную математическую модель строили при помощи стационарных дискретных вихревых колец без самоиндукции с учетом образования первой и второй вихревых зон с острых кромок А и В (рис. 2) соответственно. Метод дискретных вихрей — это численный метод решения сингулярных интегральных уравнений, математически обоснованный в монографиях [22, 23].

Интенсивность (циркуляция) вихревых колец заранее неизвестна. Крестиками изображены расчетные (контрольные) точки, в которых известны граничные значения скорости вдоль направлений внешней нормали. Поскольку граница течения осесимметрична, задача становится двумерной. Координаты любой точки (кольца) задаются расстоянием от входа в отсос-раструб x и расстоянием r до оси симметрии Ox (см. рис. 2). В активном (всасывающем) сечении в расчетных точках известна величина u_0 . В остальных расчетных точках нормальная составляющая скорости равна нулю. На оси симметрии расположено вихревое кольцо с нулевым радиусом. Число дискретных вихревых колец N , столько же контрольных точек. Шаг дискретности r_h (см. рис. 2) — это расстояние между двумя соседними вихревыми кольцами, он равномерен. Свободные поверхности тока, сходящиеся с острых кромок А и В, определяются итерационным путем.

Известная величина нормальной составляющей скорости в точках x^p выражается через неизвестные циркуляции всех вихревых колец:

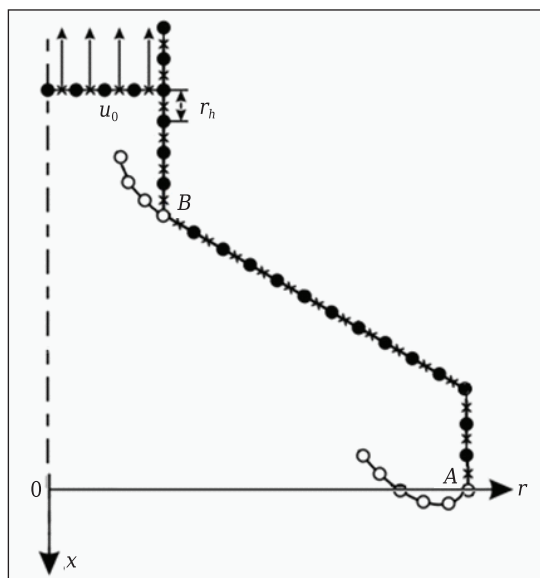


Рис. 2. Дискретная математическая модель отрывного течения круглого вытяжного зонта с выступом: u_0 — скорость всасывания; r_h — шаг дискретности; ● — присоединенные вихри (вихревые кольца, дискретизирующие непроницаемую поверхность); ○ — свободные вихревые кольца образуют свободную поверхность тока, ограничивающую вихревые зоны

$$v_n(x^p) = \sum_{q=1}^N \Gamma(\xi^q) G(x^p, \xi^q) + \gamma_1 \sum_{q=1}^{N_{s1}} G(x^p, \zeta_1^q) + \gamma_2 \sum_{q=1}^{N_{s2}} G(x^p, \zeta_2^q), \quad (1)$$

где N_{s1} — количество вихревых колец первой свободной поверхности тока; N_{s2} — количество вихревых колец второй свободной поверхности тока; x^p — расчетная точка, $p = 1, 2, \dots, N$; $\Gamma(\xi^q)$ — циркуляция присоединенного вихря в кольце (точке) $\xi^q(\xi_1^q, \xi_2^q)$; γ_1, γ_2 — циркуляции свободных вихревых колец первой и второй свободных поверхностей тока; ζ_1^q, ζ_2^q — точки их размещения; $G(x, \xi)$ — скорость вдоль единичного направления $n = \{n_1, n_2\}$ в точке $x(x_1, x_2)$, вызываемая кольцевым вихрем единичной интенсивности, расположенным в точке $\xi(\xi_1, \xi_2)$:

$$G(x, \xi) = \frac{4(A_1 b + A_2 a)}{b(a-b)\sqrt{a+b}} \int_0^{\pi/2} \frac{\sqrt{1-t^2} \sin^2 \theta d\theta}{\sqrt{1-t^2 \sin^2 \theta}} - \frac{4A_2}{b\sqrt{a+b}} \int_0^{\pi/2} \frac{d\theta}{\sqrt{1-t^2 \sin^2 \theta}} \text{ при } b \neq 0,$$

$$A_1 = \frac{\xi_2^2 n_1}{4\pi}, A_2 = \frac{\xi_2}{4\pi} [(x_1 - \xi_1)n_2 - x_2 n_1], t = 2b/(a+b),$$

$$G(x, \xi) = \frac{\xi_2^2 n_1}{2a\sqrt{a}} \text{ при } b=0, 2x_2 \xi_2 = b > 0, a = (x_1 - \xi_1)^2 + \xi_2^2 + x_2^2.$$

При $\sqrt{(x_1 - \xi_1)^2 + (x_2 - \xi_2)^2} < r_h$ функция $G(x, \xi) = ((x_1 - \xi_1)n_2 - (x_2 - \xi_2)n_1)/(2\pi r_h^2)$. Когда $x = \xi$, функция $G(x, \xi) = 0$.

Неизвестные циркуляции вихревых колец определяются путем решения системы линейных алгебраических уравнений (1), p изменяется от 1 до N . Искомая скорость в области течения определяется по выражению (1), в котором вместо x^p необходимо использовать координаты этой точки. Итерационный процесс определения свободных поверхностей тока осуществляется следующим образом. На первой итерации строятся линии тока с острых кромок А и В. На них размещаются свободные вихревые кольца с шагом r_h . Далее снова решается система уравнений для определения неизвестных циркуляций вихревых колец и снова строятся линии тока. Итерации производятся до тех пор, пока $|\gamma_1 - \gamma'_1| > \varepsilon$, $|\gamma_2 - \gamma'_2| > \varepsilon$, где штрихом обозначены циркуляции на текущей итерации, а без штриха — на предыдущей итерации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из картин течений вблизи отсосов-раструбов длиной 5 калибров (калибр — радиус всасывающего патрубка) с выступами длиной d_v 0,5, 1, 2 (рис. 3) следует, что размеры первой вихревой зоны, образующейся при срыве потока из точки А раструба, существенно возрастают при увеличении d_v . Это верно для всех рассмотренных углов наклона раструбов ($90^\circ, 75^\circ, 60^\circ, 45^\circ, 30^\circ$). Штрих-пунктирной линией показаны границы первой вихревой зоны для случая отсутствия выступа. Здесь и далее все геометрические размеры отнесены к радиусу R . Скорость отнесена к скорости всасывания u_0 . В частности, растет максимальная длина отхода свободной поверх-

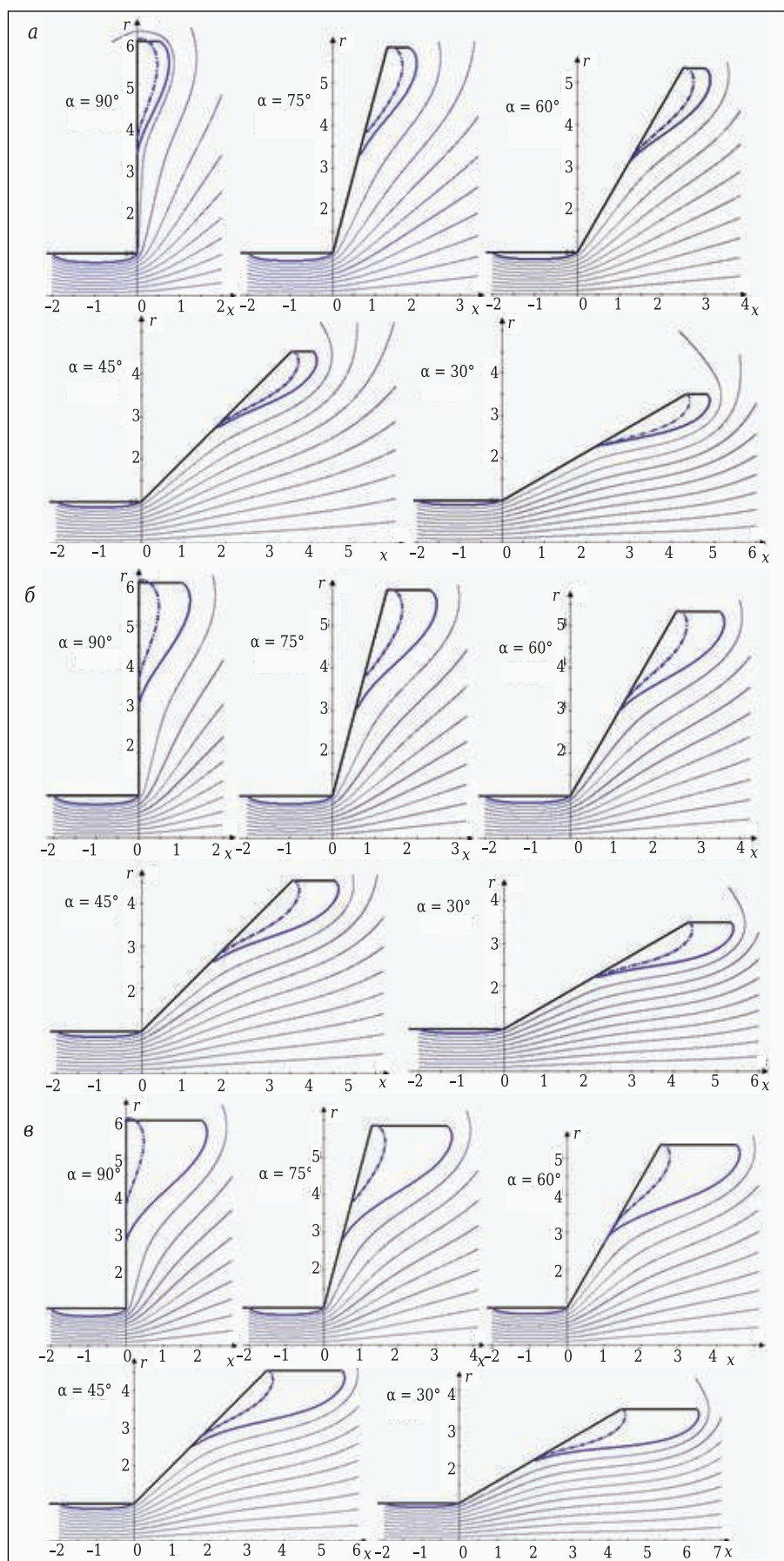


Рис. 3. Линии тока на входе в круглый отсос-раструб с выступом длиной $0,5R$ (а), R (б) и $2R$ (в)

ности тока b от направления раструба (рис. 4) при увеличении длины выступа. Здесь же заметен небольшой рост радиуса эффективного всасывания R_e . Границы второй вихревой зоны b, R_e

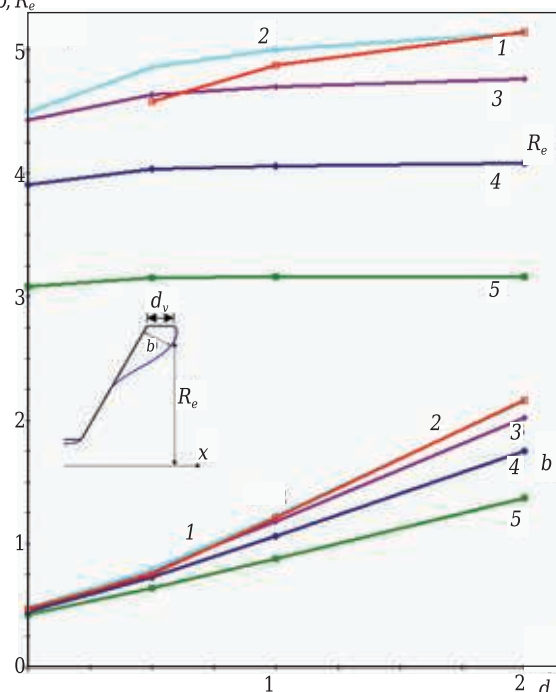


Рис. 4. Изменение характерных размеров первой вихревой зоны в зависимости от длины выступа: 1 — 90°; 2 — 75°; 3 — 60°; 4 — 45°; 5 — 30°

практически не изменяются при оборудовании отсоса-раструба выступом.

Произведен расчет осевой скорости от 0 (см. рис. 2) до 5 калибров для всех рассмотренных углов наклона раструба (рис. 5). Наличие выступа снижает скорость захвата отсоса при увеличении длины выступа. Максимальная величина скорости захвата соответствует случаю отсутствия выступа.

На рис. 6 показано изменение осевой скорости в фиксированных точках при изменении угла наклона раструба. С увеличением длины выступа минимум смещается от 45° к 60°, при этом он становится более глубоким. Для величины $d_v = 2$ и удаления более 0,2 калибра осевая скорость в случае $\alpha = 30^\circ$ становится наибольшей. В остальных случаях наибольшая осевая скорость наблюдается для угла наклона $\alpha = 90^\circ$. Подробное численное и экспериментальное исследование влияния угла наклона и длины раструба круглого и щелевого отсосов на поле скоростей вблизи них осуществлено в статьях [11, 12]. Там же показана достоверность и адекватность расчетов, осуществленных в предположении идеальности и несжимаемости воздушного потока, всасываемого отсосами-раструбами.

Дальнейшее направление исследований предполагает расчет отсосов-раструбов над конвективными источниками. При этом необходимо оценить влияние выступов на эффективность

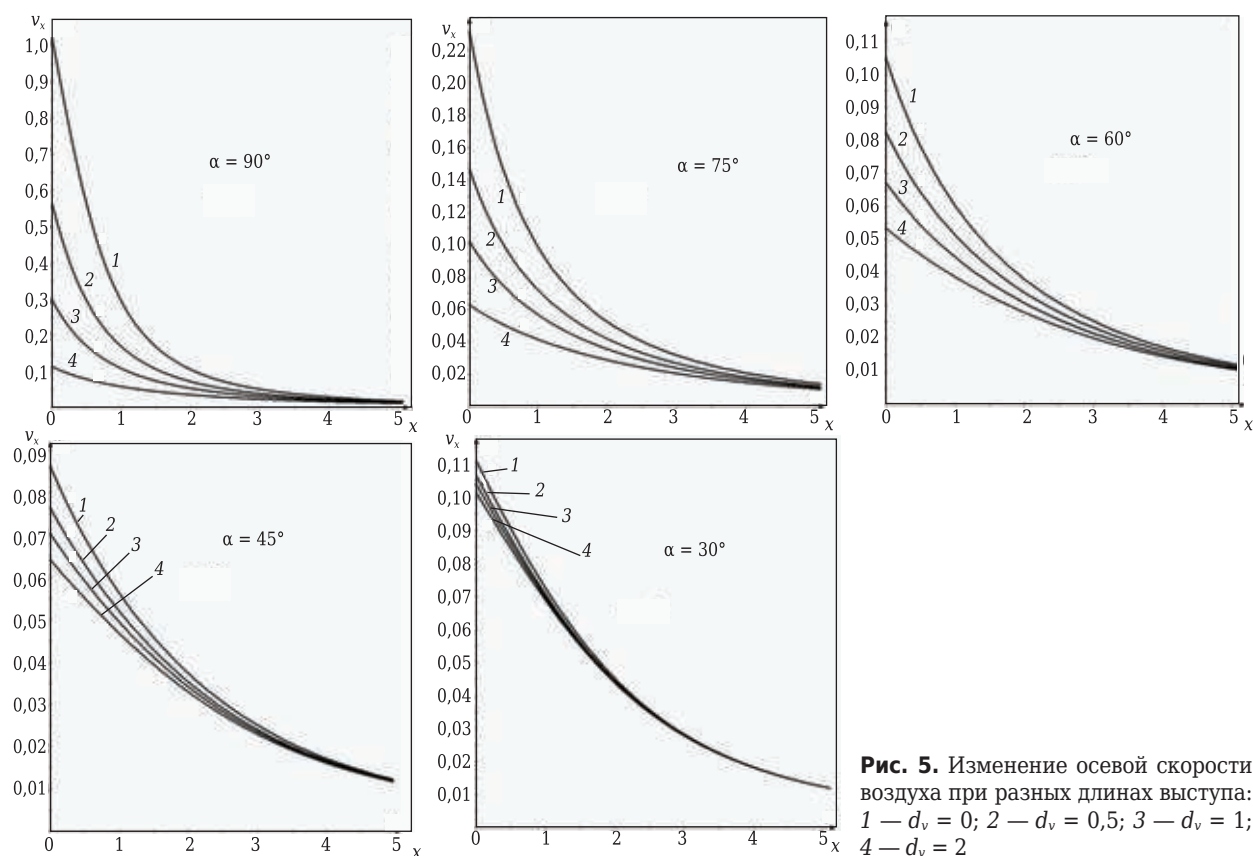


Рис. 5. Изменение осевой скорости воздуха при разных длинах выступа: 1 — $d_v = 0$; 2 — $d_v = 0,5$; 3 — $d_v = 1$; 4 — $d_v = 2$

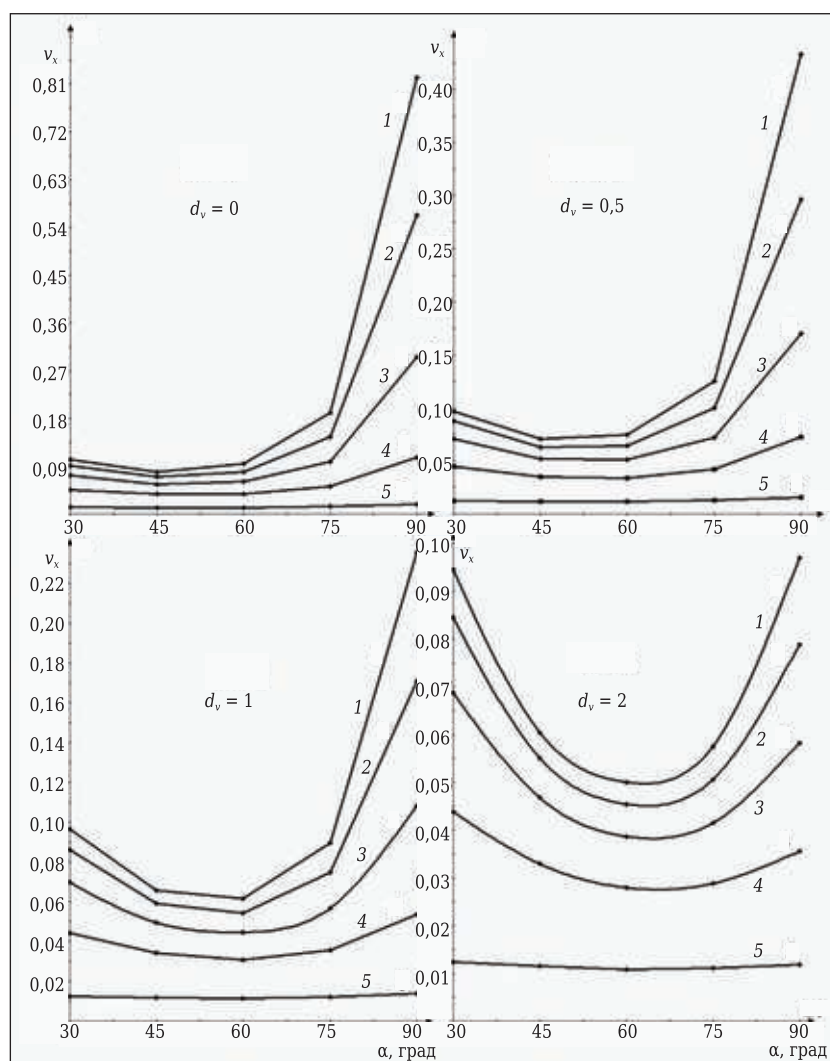


Рис. 6. Изменение осевой скорости течения в фиксированных точках при изменении угла наклона раструба и разных длинах выступа. Кривая 1 соответствует случаю удаления от начала координат 0,2, кривая 2 — 0,5, кривая 3 — 1, кривая 4 — 2, кривая 5 — 5

захвата тепловых потоков. Кроме того, представляют интерес выступы, расположенные под разными углами, и их размеры, сокращающие границы возникающих вихревых зон, что приведет к снижению коэффициента местного сопротивления (КМС) входа в отсосы-раструбы. По найденным границам вихревых зон необходимо провести профилирование, что позволит еще больше снизить КМС, а также повторный вынос загрязняющих веществ, который может происходить из вихревых зон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По разработанной компьютерной программе, основанной на итерационной вычислительной процедуре и использовании стационарных кольцевых дискретных вихрей, определены границы вихревых зон, возникающих на входе в отсосы-раструбы с выступом. Определено, что с увеличением длины выступа размеры первой вихревой

зоны возрастают, а значит, возрастает коэффициент местного сопротивления входа в раструб. Размеры второй вихревой зоны для длинных отсосов-раструбов не изменяются. Скорость захвата на оси отсоса для углов наклона раструба 30°, 45°, 60°, 75°, 90° снижается при увеличении длины выступа. Наибольшая скорость захвата достигается для отсоса-раструба без выступа. Полученные результаты будут полезны в практике проектирования, создания и эксплуатации вытяжных зонтов.

Исследования выполнены в рамках гранта Президента РФ для ведущей научной школы НШ-25.2022.4, федеральной программы поддержки университетов «Приоритет 2030» с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ имени В. Г. Шухова.

Библиографический список

1. Huang, Y. Performance of constant exhaust ventilation for removal of transient high-temperature contaminated

airflows and ventilation-performance comparison between two local exhaust hoods / Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // *Energy and Buildings*. — 2017. — Vol. 154. — P. 207–216. DOI: 10.1016/j.enbuild.2017.08.061.

2. **Vekteris, V.** Investigation of the efficiency of the lateral exhaust hood enhanced by aeroacoustic air flow / V. Vekteris, I. Tetsman, V. Mokshin // *Process Saf. Environ. Prot.* — 2017. — Vol. 109. — P. 224–232. DOI: 10.1016/j.psep.2017.04.004.

3. **Jeong, S.** A study on the improvement of ventilation rate using air-flow inducing local exhaust ventilation system / S. Jeong, S. H. Kwon, S. Ahn [et al.] // *Journal of Asian Architecture and Building Engineering*. — 2016. — Vol. 15, № 1. — P. 119–126. DOI: http://doi.org/10.3130/jaabe.15.119.

4. **Huang, Y.** Reduced-scale experimental investigation on ventilation performance of a local exhaust hood in an industrial plant / Y. Huang, Y. Wang, L. Liu [et al.] // *Build. Environ.* — 2015. — Vol. 85. — P. 94–103. DOI: 10.1016/j.buildenv.2014.11.038.

5. **Flynn, M. R.** Local exhaust ventilation for the control of welding fumes in the construction industry — a literature review / M. R. Flynn // *Ann. Occup. Hyg.* — 2012. — Vol. 56, № 7. — P. 764–776. DOI: 10.1093/annhyg/mes018.

6. **Shepherd, S.** Reducing silica and dust exposures in construction during use of powered concrete-cutting hand tools: efficacy of local exhaust ventilation on hammer drills / S. Shepherd, S. R. Woskie, C. Holcroft, M. Ellenbecker // *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. — 2009. — Vol. 6, № 1. — P. 42–51. DOI: 10.1080/15459620802561471.

7. **Ojimai, J.** Efficiency of a tool-mounted local exhaust ventilation system for controlling dust exposure during metal grinding operations / J. Ojimai // *Ind. Health.* — 2007. — Vol. 45, № 6. — P. 817–819. DOI: 10.2486/indhealth.45.817.

8. **Gonzalez, E.** Influence of exhaust hood geometry on the capture efficiency of lateral exhaust and push-pull ventilation systems in surface treatment tanks / E. Gonzalez, F. Marzal, A. Minana, M. Doval // *Environ. Prog.* — 2008. — Vol. 27, № 3. — P. 405–411. DOI: 10.1002/ep.10287.

9. **Chern, M. J.** Numerical investigation push-pull and exhaust of turbulent diffusion in fume cupboards / M. J. Chern, W. Y. Cheng // *Ann. Occup. Hyg.* — 2007. — Vol. 51, № 6. — P. 517–531. DOI: 10.1093/annhyg/mem031.

10. **Lim, K.** A numerical study on the characteristics of flow field, temperature and concentration distribution according to changing the shape of separation plate of kitchen hood system / K. Lim, C. Lee // *Energ. Buildings*. — 2008. — Vol. 40. — P. 175–184. DOI: 10.1016/j.enbuild.2007.02.028.

11. **Logachev, K. I.** A survey of separated airflow patterns at inlet of circular exhaust hoods / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova, A. K. Logachev // *Energy Build.* — 2018. — Vol. 173. — P. 58–70. DOI: https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2018.05.036.

12. **Pinelli, M.** A numerical method for the efficient design of free opening hoods in industrial and domestic applications / M. Pinelli, A. Suman // *Energy*. — 2014. — Vol. 74. — P. 484–493.

13. **Logachev, K. I.** A study of separated flows at inlets of flanged slotted hoods / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // *J. Build. Eng.* — 2020. — Vol. 29. — Article № 101159. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jobte.2019.101159.

14. **Logachev, K. I.** On the resistance of a round exhaust hood, shaped by outlines of the vortex zones occurring at its inlet / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, O. A. Averkova // *Build. Environ.* — 2019. — Vol. 151. — P. 338–347. DOI: https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.01.039.

15. **Зиганшин, А. М.** Повышение энергоэффективности вентиляционного фасонного элемента в виде внезапного расширения / А. М. Зиганшин, Т. А. Наумов // *Изв. вузов. Строительство*. — 2019. — № 6. — С. 53–65.

16. **Зиганшин, А. М.** Численное определение характеристик течения через последнее боковое отверстие в воздуховоде / А. М. Зиганшин, К. Э. Батрова, Г. А. Гимадиева // *Изв. вузов. Строительство*. — 2018. — № 7. — С. 53–65.

17. **Зиганшин, А. М.** Численное моделирование течения в профилированном вентиляционном тройнике на слияние / А. М. Зиганшин, Л. Н. Бадькова // *Изв. вузов. Строительство*. — 2017. — № 6. — С. 41–48.

18. **Logachev, K. I.** Experiment determining pressure loss reduction using a shaped round exhaust hood / K. I. Logachev, A. M. Ziganshin, E. N. Popov, O. A. Averkova, O. S. Kryukova, A. B. Gol'tsov // *Building and Environment*. — 2021. — Vol. 190. — Article № 107572. DOI: 10.1016/j.buildenv.2020.107572.

19. **Павлов, Н. Н.** Справочник проектировщика. Внутренние санитарно-технические устройства. Часть 3. Вентиляция и кондиционирование воздуха / Н. Н. Павлов, Ю. И. Шиллер (ред.). — М.: Стройиздат, 1992. — 172 с.

20. **Белов, С. В.** Средства защиты в машиностроении. Расчет и проектирование / С. В. Белов, А. Ф. Козьяков, О. Ф. Партолин [и др.]; под ред. С. В. Белова. — М.: Машиностроение, 1989. — 368 с.

21. **Figueroa, C. E.** Hood entry coefficients of compound exhaust hoods / C. E. Figueroa // *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*. — 2011. — Vol. 8, № 12. — P. 740–745, DOI: 10.1080/15459624.2011.628605.

22. **Лифанов, И. К.** Метод сингулярных интегральных уравнений и численный эксперимент в математической физике, аэродинамике, теории упругости и дифракции волн / И. К. Лифанов. — М.: Янус, 1995. — 520 с.

23. **Гоман, О. Г.** Численное моделирование осесимметричных отрывных течений несжимаемой жидкости / О. Г. Гоман, В. И. Карплюк, М. И. Ништ; под ред. М. И. Ништа. — М.: Машиностроение, 1993. — 288 с. ■

Получено 22.02.22

© О. А. Аверкова, К. И. Логачёв,
Т. А. Козлов, Е. Н. Попов, 2022 г.

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

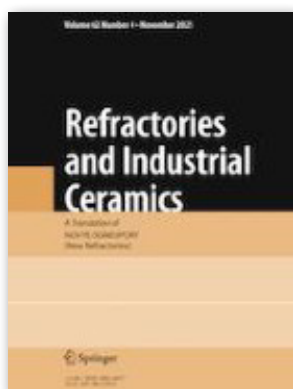
ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

- В статье следует сообщить цель проведения работы, привести фактические данные, их анализ и дать заключение (выводы). Текст статьи должен быть дополнен кратким рефератом и ключевыми словами. Для оформления рукописи используйте 12-й размер шрифта через 1,5 интервала. 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 авторское право на публикацию ее в журнале. В качестве гонорара авторы могут получить отклик 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 is not allowed offering the Editorial office an article which has been published by other journals or was sent to other publishing houses.
- The article sent to the Editorial office by foreign author is refereed firstly by an independent reviewer. Then it is edited and red-penciled, then it is translated into Russian and published in the journal «Novye Ogneupory». Further both the article and the original author's article are sent off to be published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics». Thus the final article published in the journal «Refractories and Industrial Ceramics» can vary slightly from the original variant sent by the author.

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».

 SPRINGER
NATURE

■ 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 546.62-31'171:54.05

Research in the area of obtaining of activated alumina. Part 2. The efficiency of obtaining fine powders of aluminum oxide using a ball mill

Trubitsyn M. A., Volovicheva N. A., Furda L. B., Kuzin V. I., Zubashchenko R. V. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 3–8.

The results of a study of the process of obtaining activated finely dispersed alpha-alumina by dry grinding in a ball mill are presented. The mechanism of grinding $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is considered. It is shown that the resulting powder material has characteristics comparable to similar commercial products of international and Russian manufacturers. Ill. 7. Ref. 19. Tab. 1.

Key words: reactive alumina, dispersion, particle size distribution, fine powders, ball mill, grinding kinetics.

UDC 666.3:549.514.51:[678.043.536:662.8.056.5

Effects of technological parameters during impregnation on the properties of modified quartz ceramics

Mironova E. V., Kharitonov D. V., Anashkina A. A., Rusin M. Yu., Korendovich E. B. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 9–13.

The main methods of moisture protection of products made of quartz ceramics are described, the advantage of quartz ceramics modified by bulk impregnation with MFSS-8 solution is shown. Experimental data on the properties of modified quartz ceramics obtained with different types of impregnation are presented. Ill. 4. Ref. 5. Tab. 1.

Key words: quartz ceramics, paint coatings (PC), moisture protection, impregnation, MFSS-8 compound.

UDC 666.3-187:620.186.14

Silicon nitride ceramics with sintering oxide additives obtained from organoyttriumoxanealumoxane

Kirillov A. V., Bogachev E. A. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 14–19.

Sintered blanks for spherical bodies of rolling from silicon nitride ceramics were obtained using the addition of an yttrium-containing organoalumoxane — element organic oligomer, soluble in traditional organic solvents and rolling in pyrolysis into an oxide aluminum-sintering additive in a given mass ratio $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3 = 3/1$. Studies conducted using thermogravimetry, X-ray phase analysis, optical and electron scanning microscopy showed that the feature of the use of elementoxane instead of the sintering additives of aluminum and yttrium oxides powder is a uniform distribution of aluminum and yttrium oxides in Si_3N_4 -ceramics and the chemical activity of pyrolysis products of organoyttriumoxanealumoxane (OYA), including amorphous nanoscale oxides on the surface of the Si_3N_4 powder. Density, porosity, microstructure and the degree of purity of the polished surface of the obtained ceramics indicate its prospects for use as a blank of high-quality rolling bodies. Ill. 6. Ref. 16. Tab. 1.

Key words: silicon nitride, organoyttriumoxanealumoxane (OYA), microstructure, roughness, rolling body.

UDC 691.5:[669.054.82:669.168

Possibility of producing mineral binders based on ferroalloy slag production

Khabibulin E. E., Khaydarov B. B., Suvorov D. S., Khaydarov T. B., Kozaev A. A., Lysov D. V., Kuznetsov D. V. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 20–26.

The samples of concrete based on ferroalloy slag with cement and fly ash were produced by the method mechanochemical activation. The chemical, phase and granulometric composition, specific surface area, morphology and strength characteristics of the samples were investigated. Ill. 8. Ref. 10. Tab. 5.

Key words: ferrochrome slag, cement, clinker-free binders, fly ash, portland cement.

UDC 666.798.2:666.762.11-492].001.5

Physico-mechanical properties and structural features of the Al- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ cermet obtained using corundum microspheres by sintering in vacuum

Ivanov D. A., Tarasov D. A., Kudryash M. N., Fedorova L. V. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 27–33.

The cermet Al- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (90 vol. %) was made using hollow corundum microspheres (HCM) of a narrow fraction (40–70 μm) obtained by plasmic spheroidization and aluminum powder of the industrial brand PAP-2. The following properties of the developed cermet were achieved: density (2,67–2,89 g/cm^3), open porosity (11–19 %), bending strength (47–70 MPa), compressive strength (100–150 MPa), Vickers microhardness (1550–1960 MPa), impact bending strength ($3,53 \cdot 10^3$ – $4,27 \cdot 10^3 \text{ J/m}^2$), crack resistance ($1,7$ – $2,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). The developed material can be recommended for use as an abrasive tool for smoothing the surface of parts made of metals and alloys at the stage of finishing machining. Ill. 9. Ref. 31. Tab. 1.

Key words: cermet Al- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, hollow corundum microspheres (HCM), aluminum powder PAP-2, plasmic spheroidization, liquid phase sintering, fractogram of the fracture surface.

UDC 546.82'261:666.9.017

Physical and mechanical properties of materials based on Ti_3SiC_2

Perevislov S. N., Arlashkin I. E., Lysenkov A. S. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 34–39.

Using various initial components, a complex titanium-silicon carbide of the composition Ti_3SiC_2 was synthesized in a high-temperature furnace at 1400 °C for 1 h and by hot pressing at a temperature of 1350 °C, a pressure of 30 MPa, for 15 min. The Rietveld method was used to calculate the content of the Ti_3SiC_2 phase, which, upon hot pressing, of the Ti : Si : TiC components in a ratio of 1 : 1,2 : 1,8 98,6 vol. %. The microstructure was investigated and the phase composition of hot-pressed materials was studied. The physical and mechanical characteristics of sintered and hot-pressed materials based on the Ti_3SiC_2 phase have been studied. Ill. 2. Ref. 24. Tab. 3..

Key words: MAX-phases, hot pressing, synthesis of Ti_3SiC_2 , Rietveld method, microstructure, physical and mechanical properties.

UDC 685.34.037:678.019.32

Research of the influence of climatic factors on the properties and characteristics of carbon plastics

Galinovskii A. L., Kravchenko I. N., Velichko S. A., Pirogov V. V., Ternovskii K. A., Tsypysheva S. N., Zhenyuan Jia // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 40–46.

The results of accelerated tests on the influence of climatic factors on the operational and technical parameters and characteristics of carbon fiber reinforced plastics are presented, among which the main attention is paid to thermal and moisture aging, thermal aging, joint periodic changes in temperature and humidity, as well as immersion in water on the state of polymer composite materials in order to check physical and mechanical properties and improving their quality. The results of the experimental studies made it possible to establish how much and in what direction the strength characteristics of the materials under study changed as a percentage of the initial value. Ref. 24. Tab. 6.

Key words: polymer composite materials, carbon fiber reinforced plastic, accelerated climatic tests, thermal and humidity tests, thermal aging, mechanical parameters of carbon fiber reinforced plastics.

UDC 622.368.2.046.4

Investigation of calcined magnesite sintering

Fayruzov K. V., Kashcheev I. D., Zemlyanoi K. G., Chaika E. F. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 47–50.

The composition and properties of two types of calcined magnesium oxide powders, differing in chemical composition, are investigated. The difference in chemical and phase composition determines the different behavior of powders during firing, which is smoothed only at a temperature of more than 1850 °C. The microstructure of the obtained briquettes differs in the amount of glass phase, the type and size of pores, as well as the size and quality of the crystals of the periclase. From the studied powders of decarbonized magnesium oxide without sintering additives, a briquette with an apparent density of at least 3,35 g/cm³ required to obtain high-quality products can be obtained only at a firing temperature of at least 1850 °C with an exposure at the final firing temperature of at least 2 hours. Ill. 2. Ref. 14. Tab. 4.

Key words: periclase, decarbonized magnesite, periclase briquettes, lemon number, specific surface area of particles.

UDC 666.76:661.846.22

Influence of composition and morphology of magnesia powders on sintering of compacts

Babashov V. G., Maksimov V. G., Butakov V. V. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 51–56.

The composition and morphology of a ceramic material based on magnesium oxide and their influence on its thermophysical and physico-mechanical properties are studied. It is established that when using different initial precursors, the matrix component has the same morphological features and is a cubic magnesium oxide. The dependences of physical and mechanical properties on the type of material and the method of molding were studied on experimental samples. Ill. 3. Ref. 23.

Key words: magnesium oxide, synthesis of ceramic precursors, heat resistance, pressing, ceramic composite material.

UDC 666.3:546.28'171]:621.914.22

Effect of AlN and TiN coatings on thermal and stress state of Si₃N₄–TiC ceramics surface layer under heat flow conditions

Kuzin V. V., Grigor'ev S. N., Fedorov M. Yu., Volosova M. A. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 57–63.

Peculiarities of effect of AlN and TiN coatings on the thermal and stress state of the surface layer of Si₃N₄–TiC ceramics under heat flow conditions are studied. It was found that TiN coating has a more favorable effect on stress state of the structural elements of ceramics, and AlN coating — on stress state of the boundary between the coating and ceramics. Ill. 5. Ref. 22. Tab. 4.

Key words: Si₃N₄–TiC ceramic, surface layer, coatings AlN и TiN, heat flow, thermal state stress state, stress intensity.

UDC 628.51

Modeling the flow of flow at the entrance to round suits with the protrusion

Averkova O. A., Logachev K. I., Kozlov T. A., Popov E. N. // New Refractories. — 2022. — No 4. — P. 65–70.

The article discusses the feasibility of applying protrusions for round suns-skin, used to capture pollutants. The boundaries of the vortex zones at the entrance to the suction-squabbles with protrusions are found. The dependences of the axial velocity of the suction air flow for different lengths of the protrusions and the angles of inclination of the skin are determined. Ill. 6. Ref. 23.

Key words: local exhaust ventilation, round suits-rasters, vortex zones, tear-off flow, discrete vortex method.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

VII ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «КЛИМАТ-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»

26–27 мая 2022 г.

Москва, Россия

<https://conf.viam.ru/conf/363>