



НОВЫЕ

ISSN 1683-4518

ОГНЕУПОРЫ

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

С Днем металлурга!

- ▲ Огнеупоры в тепловых агрегатах
- ▲ Сырьевые материалы
- ▲ Производство и оборудование
- ▲ Теплотехника
- ▲ Научные исследования и разработки
- ▲ Изобретения

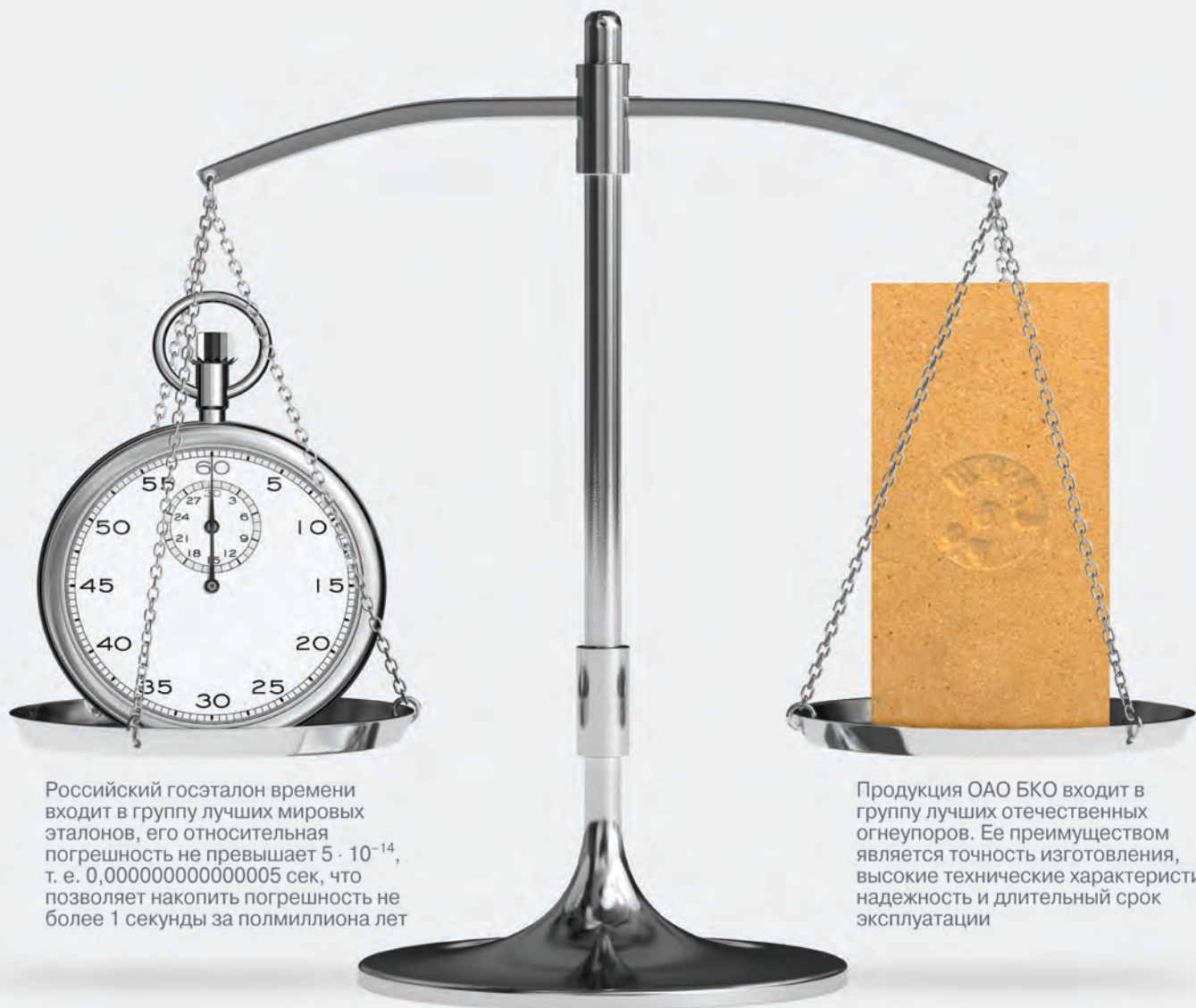
7

ИЮЛЬ 2015



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ



Российский госэталон времени входит в группу лучших мировых эталонов, его относительная погрешность не превышает $5 \cdot 10^{-14}$, т. е. 0,000000000000005 сек, что позволяет накопить погрешность не более 1 секунды за полмиллиона лет

Продукция ОАО БКО входит в группу лучших отечественных огнеупоров. Ее преимуществом является точность изготовления, высокие технические характеристики, надежность и длительный срок эксплуатации

ВРЕМЯ ОПРЕДЕЛЯЕТ КАЧЕСТВО

ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «БОРОВИЧСКИЙ КОМБИНАТ ОГНЕУПОРОВ» – СТАРЕЙШЕЕ ПРЕДПРИЯТИЕ ОТРАСЛИ, ВЫПУСКАЮЩЕЕ БОЛЕЕ 300 ТЫС. ТОНН ОГНЕУПОРНЫХ ИЗДЕЛИЙ И 200 ТЫС. ТОНН ПРОПАНТОВ В ГОД. ПРЕДПРИЯТИЕ РАСПОЛАГАЕТ ЗАПАСАМИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО СЫРЬЯ, ИМЕЕТ СОВРЕМЕННУЮ ПРОИЗВОДСТВЕННУЮ И НАУЧНУЮ БАЗЫ, АККРЕДИТОВАННЫЕ В СИСТЕМЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО АГЕНТСТВА ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ, ИСПЫТАТЕЛЬНУЮ И МЕТРОЛОГИЧЕСКУЮ ЛАБОРАТОРИИ, КВАЛИФИЦИРОВАННЫЕ КАДРЫ

АДРЕС: 174411, НОВГОРОДСКАЯ ОБЛАСТЬ, Г. БОРОВИЧИ, УЛ. МЕЖДУНАРОДНАЯ, Д. 1 • ТЕЛ.: +7 (81664) 92500, 92413 • ФАКС: +7 (81664) 92525

WWW.OAOBKO.RU

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ	РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
АБРАМОВ Е. П.	Главный редактор КРАСНЫЙ Б. Л. Зам. главного редактора КАЩЕЕВ И. Д.
ГРИШПУН Е. М.	
ДИБРОВ И. А.	АКСЕЛЬРОД Л. М.
ЗАЙЦЕВ В. А.	АНТОНОВИЧ В.
ЗАКАРЯН О. К.	АНЦИФЕРОВ В. Н.
ИВАНУШКИН А. Г.	БАРИНОВ С. М.
ЛЕБЕДЕВ Ю. Н.	БЕЙЛИНА И. Ю.
ЛУКЬЯНОВ В. Б.	БЕЛЯКОВ А. В.
МОЖЖЕРИН В. А.	БУРАВОВ А. Д.
ОДЕГОВ С. Ю.	ВЕРЕЩАГИН В. И.
САРЫЧЕВ В. Ф.	ВИКУЛИН В. В.
СКОРОХОДОВ В. Н.	ВИСЛОГУЗОВА Э. А.
ЭНТИН В. И.	ГУРИН А. А.
	ДАВЫДОВ С. Я.
	ДОРОГАНОВ В. А.
	ДРУЖИНИН Г. М.
	ИЛЬЮЩЕНКО А. Ф.
	КОНАКОВ В. Г.
	КРАСОВИЦКИЙ Ю. В.
	ЛУКИН Е. С.
	МОСИНА Т. В.
	ОВСЯННИКОВ В. Г.
	ОРДАНЬЯН С. С.
	ОЧАГОВА И. Г.
	ПЕРЕПЕЛИЦЫН В. А.
	ПИВИНСКИЙ Ю. Е.
	ПОМОРЦЕВ С. А.
	ПРИМАЧЕНКО В. В.
	ПЫРИКОВ А. Н.
	СЕМЧЕНКО Г. Д.
	СИЗОВ В. И.
	СМИРНОВ А. Н.
	СОКОВ В. Н.
	СОКОЛОВ В. А.
	СУВОРОВ С. А.
	СУЗДАЛЬЦЕВ Е. И.
	ТАРАСОВСКИЙ В. П.
	ТРАВИЦКОВА А. Н.

Научные редакторы **Г. Г. Гаврик, А. Н. Синицына**
Художник-дизайнер **Н. Н. Жильцов**
Компьютерная верстка **Н. Н. Жильцова**
Корректор **Ю. И. Королёва**

Журнал зарегистрирован Федеральной службой
по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций.
Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-55550 от 07.10.2013 г.

Адрес редакции:
127006, Москва, Старопименовский пер., 8, стр 1-1А
Телефон: (495) 699-97-85
E-mail: ognеupor@imеt.ru, imet@imеt.ru
Internet: www.imet.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 Кожовнический 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 международную базу цитирования Web of Science (раздел Science Citation Index Expanded).

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 05.07.15. Формат 60×84 1/8.
Бумага мелованная
Цифровая печать. Усл. печ. л. 8,75
Заказ

ОГНЕУПОРЫ В ТЕПЛОВЫХ АГРЕГАТАХ

Шиянов В. В., Лиходиевский А. В., Амелин А. В. Иванов А. Н., Толстов С. В., Календа А. В., Морозов С. А. Опыт эксплуатации 420-т передвижных чугуновозных ковшей миксерного типа в ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК» 3

СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Порозова С. Е., Солнышков И. В., Кульметьева В. Б., Шоков В. О. Особенности нанопорошков системы $ZrO_2-Y_2O_3$ с различным содержанием Y_2O_3 6

Худун Ло, Чжипэн Сю, Лицзюнь Чжэн, Кайцзи Хэ, Мейтин Ли. Влияние добавки Cr_2O_3/Fe_2O_3 на свойства титаната алюминия 10

ПРОИЗВОДСТВО И ОБОРУДОВАНИЕ

Воронина О. Б., Мелихов А. А., Агишева М. В., Власов А. В. Бетоны для производства виброформованных изделий промежуточного ковша, применяемых при разливке марганцовистых сталей. 17

ТЕПЛОТЕХНИКА

Дзюзер В. Я. Энергоэффективная структура футеровки горелочного устройства стекловаренной печи 19

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ

Пивинский Ю. Е., Дякин П. В. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленого кварца. Часть 6. Влияние температуры обжига на спекание и кристобалитизацию материалов 22

Бакунов В. С., Лукин Е. С., Сысоев Э. П. Длительная прочность плотной поликристаллической оксидной керамики до 1600 °С 32

Кашеев И. Д., Комоликов Ю. И., Пудов В. И. Изменения пористой структуры корундоциркониевой керамики при термообработке 41

Абызов В. А., Речкалов Д. А., Черногорлов С. Н. Модифицированные вяжущие из шлаков алюминотермического производства и ячеистые жаростойкие бетоны на их основе. 43

Кузин В. В., Григорьев С. Н., Фёдоров М. Ю., Портной М. Р., Остриков Е. А. Воздействие импульсного лазерного излучения на поверхность керамики ВСК71 48

Рощупкина И. Ю., Абдрахимова Е. С., Кайракбаев А. К., Абдрахимов В. З., Колпаков А. В. Инновационные разработки технологии направленной структурно-химической модификации футеровочных материалов на основе отходов цветной металлургии и фосфатных связующих 52

Обзорная статья

Нилов А. С., Кулик В. И., Гаршин А. П. Анализ фрикционных материалов и технологий изготовления тормозных колодок для высоконагруженных тормозных систем с дисками из керамического композиционного материала. 57

ИЗОБРЕТЕНИЯ

Обзор патентов РФ на изобретения по огнеупорам 69

В. В. Шиянов¹ (✉), А. В. Лиходиевский¹, А. В. Амелин², А. Н. Иванов²,
С. В. Толстов², А. В. Календа², С. А. Морозов²

¹ ООО «ОгнеупорТрейдГрупп», Москва, Россия

² ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», г. Новокузнецк, Россия

УДК 669.162.266.242.043:66.044.24

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ 420-Т ПЕРЕДВИЖНЫХ ЧУГУНОВОЗНЫХ КОВШЕЙ МИКСЕРНОГО ТИПА В ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК»

Описана работа по внедрению современных схем футеровки 420-т передвижных ковшей миксерного типа и технологии ухода за футеровкой с применением торкрет-масс. В результате проведенной работы стойкость футеровки миксера увеличилась от 1500 до 2000 наливов.

Ключевые слова: миксер, горячие ремонты, футеровка, торкретирование, торкрет-масса, стойкость футеровки.

В кислородно-конвертерном цехе (ККЦ-2) ЕВРАЗ ЗСМК эксплуатируются 420-т передвижные чугуновозные ковши миксерного типа. В 2011 г. при существующей в то время средней стойкости футеровки миксеров на уровне 1500 наливов, массе футеровки около 250 т и двух промежуточных горячих ремонтах техническими специалистами предприятия была разработана программа по увеличению стойкости футеровки миксеров для снижения удельных затрат.

Специалистами ОгнеупорТрейдГрупп при поддержке технических специалистов отдела огнеупоров технического управления ЕВРАЗ ЗСМК в 2011 г. разработан и внедрен новый дизайн футеровки миксера со стойкостью 1750 наливов, с массой футеровки 205 т и одним промежуточным ремонтом. Рабочий слой футеровки предлагалось выполнять изделиями корундографитокарбидкремниевых состава ($Al_2O_3-SiC-C$) с разными физико-химическими показателями огнеупоров для трех зон футеровки: зоны чугуна, зоны шлака, зоны падения струи металла. Эксплуатация этой футеровки позволила подтвердить заявленную стойкость и снизить удельный расход огнеупоров.

Анализ путей повышения стойкости футеровки показал, что дальнейшее увеличение стойкости за счет повышения качества огнеупоров или роста массы футеровки не дает требуемого экономического эффекта и необходимы другие решения. Основываясь на опыте передовых технологий зарубежных металлургических компаний, специалисты Огнеупор-

ТрейдГрупп разработали технический проект торкретирования миксеров, в котором было предложено под существующие условия эксплуатации и технические возможности ЕВРАЗ ЗСМК опробовать применение для горячего ремонта футеровки миксеров торкрет-масс марок OTG-PF1 и OTG-PF3. По своим характеристикам (табл. 1) эти торкрет-массы должны были обеспечить хорошую адгезию с футеровкой и необходимую стойкость.

В октябре–ноябре 2013 г. проведены испытания этих марок торкрет-масс. Полусухое торкретирование рабочего слоя футеровки передвижных миксеров выполняли специалисты подрядной организации ЕВРАЗ ЗСМК под контролем технических специалистов комбината и ОгнеупорТрейдГрупп. Перед торкретированием проводили визуальный осмотр рабочего слоя футеровки передвижного миксера, определяли зоны футеровки для нанесения торкрет-массы в зависимости от величины ее износа. Температура футеровки при применении торкрет-масс составляла 10–40 °С, что позволяло обеспечить хорошую адгезию торкрет-массы с футеровкой при торкретировании.

Для тестовых испытаний был выбран миксер №8 с футеровкой по проекту ОгнеупорТрейдГрупп с гарантированной стойкостью 1750 наливов. На момент торкретирования стойкость футеровки миксера составляла 400 наливов. После проведения тестового торкретирования торкрет-массы показали хорошую адгезию и небольшой (до 10–15%) отскок. Стойкость защитного покрытия с использованием торкрет-масс обеих марок в цилиндрической части миксера в шлаковых зонах составила 60 наливов; при этом для объективной оценки свойств масс торкрет-массу OTG-PF1 использовали в левой части миксера, а тор-



В. В. Шиянов

E-mail: shiyanov@ogneupor.net

Таблица 1. Физико-химические показатели торкрет-масс OTG-PF1 и OTG-PF3

Показатели	OTG-PF1	OTG-PF3
Химический состав материала, %, не менее:		
Al ₂ O ₃	60	65
SiC	4	10
C	10	5
Зерновой состав, массовая доля, %:		
проход через сито № 1, не менее	18	20
остатки на сетке № 8, не более	7	7
Предел прочности при сжатии образцов торкрет-массы, МПа, не менее:		
после сушки при 110 °С 24 ч	15	20
после термообработки при 1350 °С 24 ч	30	30
Насыпная плотность образцов торкрет-массы, г/см ³ , не менее:		
после сушки при 110 °С 24 ч	2,30	2,40
после термообработки при 1350 °С 24 ч	2,10	2,45

Таблица 2. Результаты испытаний миксера № 8 по проекту ОгнеупорТрейдГрупп

Марка массы	Зона применения	Температура футеровки, °С	Толщина торкрет-слоя, мм	Стойкость, наливов
OTG-PF1	Приемная ванна («бойная» зона)	20	20–30	35
OTG-PF3	Цилиндрическая часть миксера (шлаковая зона)	40	20–30	60
OTG-PF3	Приемная ванна («бойная» зона)	40	20–30	33
OTG-PF1	Приемная ванна (верхняя часть ванны — прямые стенки)	20	20–30	45



Рис. 1. Часть стены шлаковой зоны цилиндрической части миксера с торкрет-слоем и без него

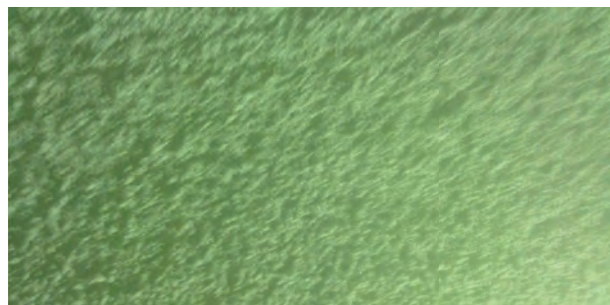


Рис. 2. Состояние стены миксера после торкретирования

крет-массу OTG-PF3 — в правой. В приемной ванне большую стойкость показала масса марки OTG-PF1. В первом торкретировании цилиндрической части и приемной ванны расход

массы составил 1750 кг, толщина торкрет-слоя 20–30 мм, результаты испытаний приведены в табл. 2. На миксере со стойкостью 800 наливов было проведено второе торкретирование футеровки с расходом торкрет-масс 2250 кг. Проведенные два торкретирования позволили увеличить межремонтный период на 220 наливов до стойкости 1078 наливов. На рис. 1 и 2 показана поверхность рабочего слоя футеровки миксера № 8 до и после торкретирования. Отмечено, что после торкретирования торкрет-покрытие в шлаковой зоне цилиндрической части имело ровную поверхность по всему ремонтируемому участку футеровки (см. рис. 2). При осмотре нанесенного торкрет-слоя на рабочий слой футеровки миксера разрушений в виде трещин и отслоений не выявлено.

После положительных промежуточных испытаний составлен акт и закуплена опытно-промышленная партия этих торкрет-масс. В течение эксплуатации миксера № 8 были проведены 4 торкретирования с применением торкрет-масс OTG-PF1 и OTG-PF3. В марте 2015 г. миксер был выведен из эксплуатации со стойкостью 1954 налива на ремонт механической части корпуса миксера. Топография остаточных толщин футеровки миксера показала резерв по стойкости выше 2000 наливов. Увеличение стойкости футеровки миксера за

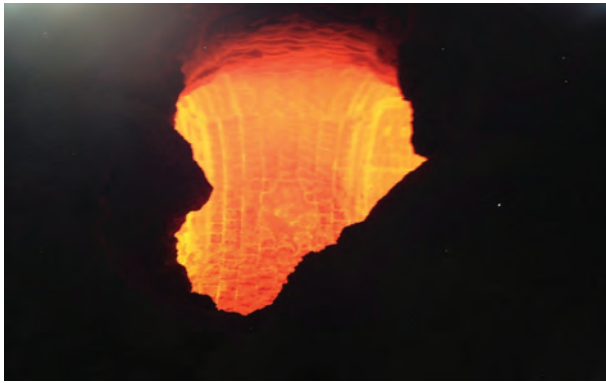


Рис. 3. Приемная ванна миксера до торкретирования, температура футеровки 850 °С

счет применения торкрет-масс подтвердило эффективность работы в данном направлении, позволило сократить время на проведение горячих ремонтов, увеличить оборачиваемость миксера и получить снижение удельного расхода материалов. Опыт проведенной работы позволил разработать проект футеровки передвижного миксера со стойкостью 2050 наливов с торкретированием в процессе эксплуатации.

Для увеличения стойкости футеровки миксера в зоне приемной ванны и сокращения времени вывода миксера из эксплуатации для проведения торкретирования был разработан проект по применению торкрет-массы OTG-PF2 с возможностью нанесения торкрет-слоя на футеровку с температурой 700–1000 °С. Физико-химические показатели торкрет-массы OTG-PF2 приведены ниже:

Химический состав, %, не менее:	
Al ₂ O ₃	65
SiC	10
C.....	3
Зерновой состав, массовая доля, %:	
проход через сито № 1, не менее.....	20
остатки на сетке № 8, не более.....	7
Предел прочности при сжатии образцов торкрет-массы, МПа, не менее:	
после сушки при 110 °С 24 ч.....	20
после термообработки при 1350 °С 24 ч.....	30
Насыпная плотность образцов торкрет-масс, г/см ³ , не менее:	
после сушки при 110 °С 24 ч.....	2,45
после термообработки при 1350 °С 24 ч.....	2,50

На рис. 3 и 4 показана поверхность рабочего слоя футеровки приемной ванны миксера до и после полусухого торкретирования при температуре футеровки 850 °С, на рис. 5 показан процесс торкретирования футеровки. Проведенные работы по применению торкрет-массы OTG-PF2 в приемной ванне миксера показали стойкость 15–20 наливов. Применение торкрет-массы в «бойной» зоне приемной ванны миксе-

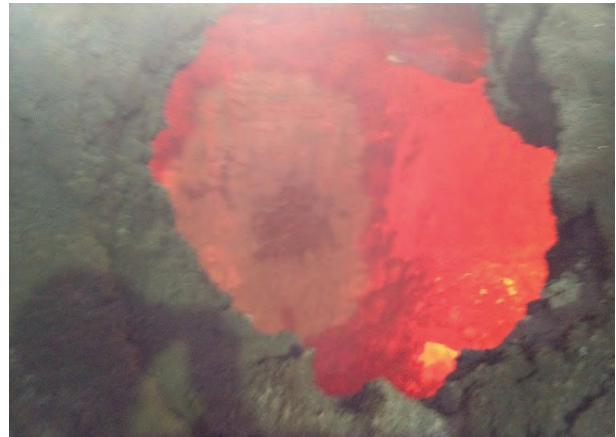


Рис. 4. Приемная ванна миксера после нанесения торкрет-массы в количестве 500 кг. На торкретирование затрачено 1,5 ч



Рис. 5. Процесс торкретирования

ра показало хорошую адгезию с футеровкой, а также заполнение размытых швов кирпичной кладки и, с учетом небольшого периода времени вывода миксера из оборота, вполне удовлетворяет требованиям потребителя.

В IV квартале 2014 г. проведена футеровка миксера № 9 по проекту со стойкостью 2050 наливов с применением в процессе эксплуатации торкрет-массы серии OTG-PF. В настоящее время миксер находится в эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специалистами ОгнеупорТрейдГрупп и ЕВРАЗ ЗСМК проведена работа по внедрению современных схем футеровки 420-т передвижных ковшей миксерного типа и технологии ухода за футеровкой с применением торкрет-масс. В результате этого стойкость футеровки миксера увеличилась от 1500 до 2000 наливов. ■

Получено 15.05.15

© В. В. Шиянов, А. В. Лиходиевский,
А. В. Амелин, А. Н. Иванов, С. В. Толстов,
А. В. Календа, С. А. Морозов, 2015 г.

Д. Т. Н. С. Е. Порозова (✉), И. В. Солнышков,
К. Т. Н. В. Б. Кульметьева, В. О. Шоков

ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»,
г. Пермь, Россия

УДК 546.831-31.001.5

ОСОБЕННОСТИ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ZrO_2 – Y_2O_3 С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ Y_2O_3

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии исследовали порошки ZrO_2 , стабилизированные 2, 3, 5 и 7 мол. % Y_2O_3 . Показаны изменения спектров, связанные с увеличением количества стабилизирующей добавки. Методом дифференциально-термического анализа установлено, что варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков термических и термогравиметрических эффектов при прокаливании осадков.

Ключевые слова: нанопорошок, диоксид циркония, оксид иттрия, спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры), ИК-спектры, тетрагональная модификация.

ВВЕДЕНИЕ

Керамические материалы на основе ZrO_2 представляют интерес в качестве высокотемпературных покрытий, термо- и жаростойких изделий различного назначения, перспективных носителей катализаторов [1–3]. В последнем случае необходимы пористые материалы различного строения, которые могут быть использованы в качестве как традиционных гранулированных, так и блочных катализаторов, применение которых позволяет разработать модульные каталитические системы со сменными блоками.

Известно, что ZrO_2 обладает собственной каталитической активностью в ряде процессов [3–5], однако нет данных о том, какие именно фазы ZrO_2 способствуют более активному протеканию тех или иных реакций. Варьирование фазового состава поверхности высокопористых материалов доступно в достаточно широких пределах и позволяет получить серию материалов с изменяемым содержанием моноклинной и тетрагональной фаз вплоть до полного перехода тетрагональной фазы в кубическую. Для получения пористых материалов с различным составом поверхности синтезировали порошки системы ZrO_2 – Y_2O_3 , содержащие 2, 3, 5 и 7 мол. % Y_2O_3 (соответственно Zr-2Y, Zr-3Y, Zr-5Y и Zr-7Y).

Цель представленной работы — изучение влияния содержания Y_2O_3 на фазовый состав и условия получения порошков ZrO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали порошки, полученные в лабораторных условиях в Научном центре порошкового материаловедения Пермского национального исследовательского политехнического университета (НЦ ПМ ПНИПУ). Синтез порошков осуществляли из водно-этанольных растворов солей циркония и иттрия обратным осаждением аммиаком [6].

Дифференциально-термический анализ высушенных коагулятов проводили на дериватографе Q-1500D системы Paulic-Paulic-Erdey при скорости нагрева 5 °C/мин до 1000 °C. Удельную поверхность порошков измеряли методом тепловой десорбции азота на приборе «Sorbi 4.1». Фазовый состав определяли методом спектроскопии комбинационного рассеяния света на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света «Senterra» фирмы «Bruker», Германия, при длине волны излучающего лазера 532 нм. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре «IRPrestige-21» компании «Shimadzu», Япония. Число сканов — 100. Тонкий слой суспензии вещества в вазелиновом масле наносили на пленку полиэтилена толщиной 10 мкм, что позволило сдвинуть длинноволновую границу спектра поглощения. Спектры приводили к нулевой базовой линии, сложные контуры поглощения разделяли на отдельные компоненты с помощью стандартной процедуры «Fit Pick» программного обеспечения «OPUS 6.5».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана дериватограмма порошка состава ZrO_2 –2 мол. % Y_2O_3 ; общий вид дерива-



С. Е. Порозова

E-mail: keramik@pm.pstu.ac.ru

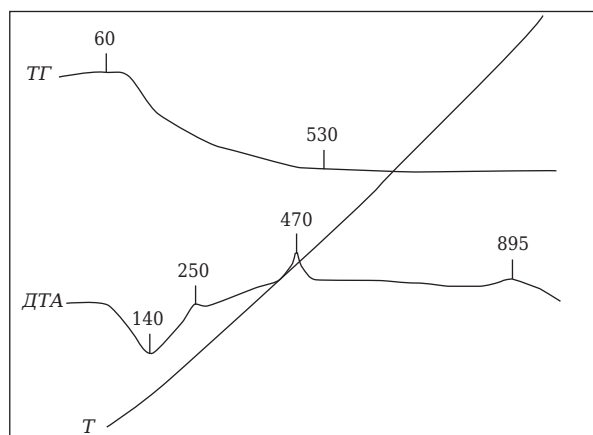


Рис. 1. Дериватограмма порошка $\text{ZrO}_2\text{-}2\text{Y}_2\text{O}_3$ (цифрами указаны температуры критических точек на кривых ТГ и ДТА)

тограмм остальных порошков аналогичен. На кривых можно выделить 6 эффектов, связанных с различными процессами, происходящими при нагревании коагулятов. При 55–60 °С зафиксировано начало потери массы, при 130–140 °С отмечен эндотермический эффект, связанный с удалением воды из осадка. При 250–305 °С на дериватограммах фиксируется небольшой экзотермический эффект, температура максимума которого дрейфует в зависимости от содержания добавки. Аналогичный дрейф отмечен и у максимума второго экзотермического эффекта при 465–480 °С. Оба экзотермических эффекта связаны с превращениями, происходящими на фоне продолжения потери массы.

Окончательная потеря массы фиксируется также при различных температурах, что позволяет предположить минимальное влияние на потери массы введенных полимерных добавок (их количество во всех случаях было одинаково), но более значительное влияние содержания Y_2O_3 . Интерес представляет и дрейф линии ДТА при 895–865 °С, который можно объяснить как начало нового эндотермического эффекта, связанного с процессом спекания. Исследование образцов с 2,8 мол. % Y_2O_3 , проведенное ранее на термомеханическом анализаторе «Setsys Evolution» [7], подтверждает это предположение. Таким образом, варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков

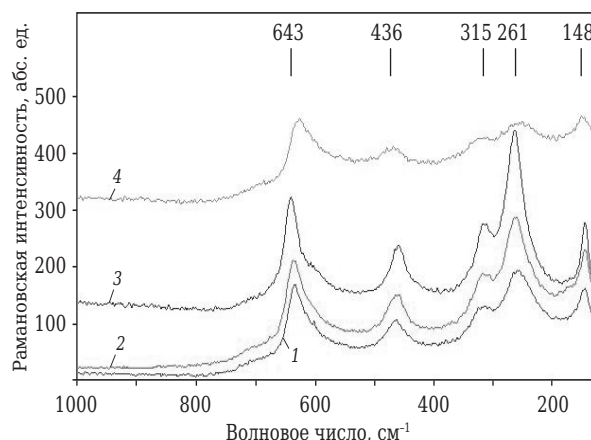


Рис. 2. КР-спектры порошков после термообработки: 1 — Zr-2Y; 2 — Zr-3Y; 3 — Zr-5Y; 4 — Zr-7Y

термических и термогравиметрических эффектов на дериватограммах исследованных образцов. Для изученных коагулятов можно рекомендовать разные режимы термообработки. При этом максимальная температура термообработки порошков изменяется от 530 до 640 °С при увеличении содержания Y_2O_3 .

В табл. 1 приведены результаты определения удельной поверхности и расчета размера частиц по известной формуле. Ранее синтезированные по аналогичной методике порошки ZrO_2 [6] были исследованы на анализаторе размеров частиц DC24000 фирмы «CPS Instruments», Нидерланды. Непосредственные измерения среднего размера, распределения частиц по размерам и индекса полидисперсности частиц порошков показали хорошую сходимость с расчетами по величине удельной поверхности. Таким образом, полученные порошки могут быть отнесены к нанопорошкам ZrO_2 .

На рис. 2 показаны спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) полученных порошков. Все порошки тетрагональной модификации. КР-спектры тетрагональной формы ZrO_2 содержат 6 активных колебательных мод: $\text{Ag} + 2\text{B}_{1g} + 3\text{E}_g$ [8, 9]; на спектрах все они могут быть выделены. Близко расположенные пики 643 (E_g) и 612 cm^{-1} (Ag) сливаются в один асимметричный пик.

В табл. 2 приведены спектральные характеристики полученных порошков. Рассмотрены

Таблица 1. Удельная поверхность и размер частиц различных порошков диоксида циркония

Показатели	Zr-2Y	Zr-3Y	Zr-5Y	Zr-7Y
Содержание Y_2O_3 , мол. %	2	3	5	7
Удельная поверхность, $\text{m}^2/\text{г}$	60	77	50	76
Размер частиц (расчет по $S_{\text{уд}}$), нм	16	13	20	13

Таблица 2. Спектральные характеристики порошков*

Пик, см ⁻¹	Zr-2Y	Zr-3Y	Zr-5Y	Zr-7Y
261	259; -2	260; -1	262; +1	255; -6
315	315; 0	310; -5	317; +2	315; 0
643	633; -10	636; -7	640; -3	625; -18

* Указаны положение, см⁻¹; сдвиг.

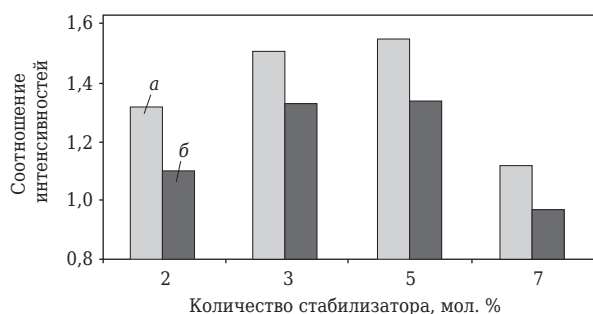


Рис. 3. Влияние содержания стабилизатора на соотношение интенсивностей пиков тетрагональной модификации: а — I_{261}/I_{315} ; б — I_{261}/I_{643}

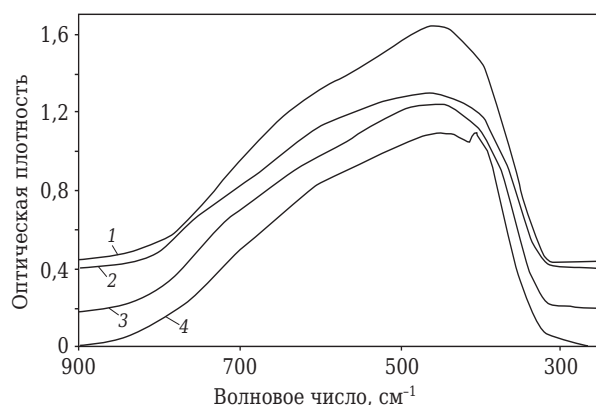


Рис. 4. Фрагменты ИК-спектров: 1 — Zr-2Y; 2 — Zr-3Y; 3 — Zr-5Y; 4 — Zr-7Y

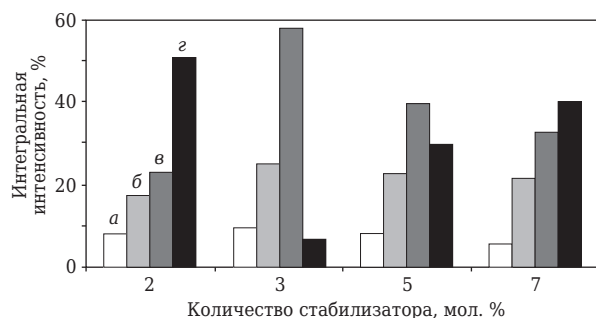


Рис. 5. Влияние содержания стабилизатора на распределение интегральной интенсивности пиков: а — пики в области 380–389 нм; б — 430–450 нм; в — 500–530 нм; г — 620–670 нм

положение трех пиков и их сдвиг относительно известных данных [8]. На КР-спектре тетрагональной модификации ZrO_2 наиболее интен-

сивный пик 261 см⁻¹. У порошков Zr-3Y и Zr-5Y смещение находится в пределах ошибки измерения волнового числа. Наибольшее отклонение наблюдается у порошка Zr-7Y. У этого же порошка отмечено также значительное изменение положения пика 643 см⁻¹, связанное с тем, что этот состав порошка является переходным к кубической модификации (наиболее интенсивный пик 620 см⁻¹).

На рис. 3 показана гистограмма, иллюстрирующая влияние содержания Y_2O_3 на соотношение интенсивностей пиков тетрагональной модификации I_{261}/I_{315} и I_{261}/I_{643} . Соотношение I_{261}/I_{315} при увеличении содержания Y_2O_3 до 5 мол. % повышается, что указывает на увеличение упорядоченности тетрагональной решетки. В порошке Zr-7Y происходит резкое снижение этого соотношения. Аналогичное резкое уменьшение отмечено в этом порошке и для соотношения I_{261}/I_{643} . Пик 643 см⁻¹ не только сместился, но и существенно увеличил свою интенсивность относительно других пиков, что указывает на формирование в данном порошке кубической модификации.

На рис. 4 показаны фрагменты ИК-спектров полученных порошков после проведения операции вычитания спектра вазелинового масла. Из полученных спектров выделена область, в которой происходит поглощение излучения у исследованных порошков. Полученные спектры имеют значительное сходство. Проведена обработка спектров с помощью функции распределения Гаусса, в результате чего выделен набор близких пиков, различающихся интенсивностью.

На рис. 5 показана диаграмма распределения интегральной интенсивности пиков, полученных с помощью функции распределения Гаусса. Вид полосы поглощения регламентировал положение и интенсивность пиков. У порошков составов $ZrO_2 - 5$ мол. % Y_2O_3 и $ZrO_2 - 7$ мол. % Y_2O_3 отмечено возрастание симметричности полосы поглощения. Таким образом, изменения в содержании стабилизирующей добавки могут быть зафиксированы и при изучении ИК-спектров тетрагональных порошков ZrO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные порошки могут быть отнесены к наноразмерным порошкам ZrO_2 . Связь удельной поверхности порошков с содержанием Y_2O_3 не прослеживается. Различия, по-видимому, могут быть отнесены к нарушениям идентичности условий при сушке порошков.

Варьирование содержания Y_2O_3 влияет на положение пиков термических и термогравиметрических эффектов на дериватограммах исследованных порошков. Для изученных коагулятов можно рекомендовать разные режимы термообработки.

Библиографический список

1. **Sung-Dai, Kim.** Crystallinity, Microstructure and Mechanical Strength of Ytria-Stabilized Tetragonal Zirconia Ceramics for Optical Ferrule / *Kim Sung-Dai, Hwang Kyu-Seog* // *Materials Sciences and Applications*. — 2011. — № 2. — Р. 1–5.
2. **Лашнева, В. В.** Биокерамика на основе диоксида циркония / *В. В. Лашнева, А. В. Шевченко, Е. В. Дудник* // *Стекло и керамика*. — 2009. — № 4. — С. 25–28.
3. **Анциферов, В. Н.** Влияние наличия и структуры носителя — диоксида циркония на свойства никелевых катализаторов окислительной конверсии метана / *В. Н. Анциферов, С. Е. Порозова, И. В. Солнышков* [и др.] // *Перспективные материалы*. — 2013. — № 11. — С. 65–70.
4. **Орлик С. Н.** Роль бифункциональности оксидных систем на основе ZrO_2 в процессе восстановления NO легкими углеводородами / *С. Н. Орлик, В. Л. Стружко, Т. В. Миронюк* [и др.] // *Кинетика и катализ*. — 2003. — Т. 44, № 5. — С. 744–754.
5. **Antsiferov, V. N.** Effect of water soluble polymer additives on the phase composition and size of zirconia particles during precipitation from salt solutions / *V. N. Antsiferov, S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva* // *Glass Physics and Chemistry*. — 2012. — Vol. 38, № 3. — Р. 322–326.
6. **Порозова, С. Е.** Термомеханический анализ как инструмент оптимизации режимов спекания керамических материалов на основе диоксида циркония / *С. Е. Порозова, В. Б. Кульметьева, А. А. Гуров* [и др.] // *Новые огнеупоры*. — 2013. — № 8. — С. 15–19.
7. **Porozova, S. E.** Thermomechanical Analysis as a Tool for Optimizing Sintering Regimes for Ceramic Materials based on Zirconium Dioxide / *S. E. Porozova, V. B. Kul'met'eva, A. A. Gurov, D. S. Vokhmyanin* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 2013. — Vol. 54, № 4. — Р. 307–311.
7. **Deb, A. K.** Synthesis and microstructural characterization of $\alpha-Al_2O_3-t-ZrO_2$ composite powders prepared by combustion technique / *A. K. Deb, P. Chatterjee, S. P. Sen Gupta* // *Materials Science and Engineering A* 459. — 2007. — Р. 124–131.
8. **Ghosh, A.** Nanocrystalline zirconia-yttria system — a Raman study / *A. Ghosh, A. K. Suri, M. Pandey* [et al.] // *Materials Letters*. — 2006. — № 60. — Р. 1170–1173.
9. **Пентин, Ю. А.** Основы молекулярной спектроскопии / *Ю. А. Пентин, Г. М. Курамшина*. — М.: Мир, Бином. Лаборатория знаний, 2008. — 398 с. ■

Получено 01.12.14

© С. Е. Порозова, И. В. Солнышков,
В. Б. Кульметьева, В. О. Шоков, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



Ceramitec 2015 – Технологии, Инновации, Материалы

20–23 октября 2015 г.

г. Мюнхен, Германия

<http://www.ceramitec.de/en/home>

Худун Ло^{1, 2} (✉), Чжипэн Сю¹, Лицзюнь Чжэн², Кайцзи Хэ³, Мейтин Ли²¹ Университет Цинхуа, Отделение материаловедения и инжиниринга, г. Пекин, КНР² Ляонинский университет науки и технологии, отделение высокотемпературных материалов и инжиниринга из магнетизальных ресурсов, г. Аньшань, КНР³ Ляонинский университет науки и технологии, отделение науки, г. Аньшань, КНР

УДК 661.882'024:666.368(510)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ НА СВОЙСТВА ТИТАНАТА АЛЮМИНИЯ

Рассмотрено влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и температуры спекания на кристаллическую структуру, разложение и спекаемость титаната алюминия, изготовленного из алюмотитаниевого шлака (alumina-titania slag) ферросплавного завода и рутила. Для определения кристаллической фазы и микроструктуры каждой серии образцов, спеченных при 1400, 1450 и 1500 °С, использовали рентгеновскую дифракцию (XRD) и сканирующую электронную микроскопию (SEM), для расчета параметров кристаллической решетки титаната алюминия — программное обеспечение X'pert Plus, для определения кажущейся плотности и открытой пористости — метод Архимеда. Результаты исследований показали, что титанат алюминия можно синтезировать из алюмотитаниевого шлака и рутила путем твердофазной реакции. Структурные дефекты, образовавшиеся в результате воздействия добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, ускоряют диффузию ионов в титанат алюминия. Термические дефекты, вызванные воздействием высокой температуры, также способствуют образованию титаната алюминия. Скорость разложения титаната алюминия уменьшается за счет твердого раствора, в котором Cr^{3+} и Fe^{3+} в добавке $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ замещаются на Ti^{4+} и Al^{3+} .

Ключевые слова: титанат алюминия, алюмотитаниевый шлак, добавка $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, твердофазная реакция.

Титанат алюминия является известным керамическим материалом, обладающим пониженным тепловым расширением, высокой точкой плавления и низкой теплопроводностью. Он пригоден для использования в тех областях, где требуются высокая термостойкость или хорошие теплоизоляционные свойства — в металлургии, стекольной и керамической промышленности [1–3]. Однако неустойчивость титаната алюминия в диапазоне 750–1300 °С и его высокая стоимость значительно сужают область применения [4–7]. Высокая стоимость керамики из титаната алюминия частично объясняется стоимостью сырья, включая наноглинозем и нанорутил. Сырье получают золь-гель методом, гидротермическим синтезом, методом осаждения и т. д. [8–10]. Для снижения стоимости сырья большую часть имеющейся в продаже керамики из титаната алюминия изготавливают из порошков Al_2O_3 и рутила микронного зернового состава [11–13]. Но из-за низкой спекаемости таких крупнозернистых порошков можно получить высокую плотность керамики лишь при температуре спекания 1600 °С и даже выше [14–16].

Для улучшения спекаемости порошков, применяемых для изготовления керамики из титаната алюминия, большинство исследователей предлагают использовать сырье высокой степени чистоты [17–20]. Вопрос применения промышленных отходов, содержащих Al_2O_3 и TiO_2 , с хорошей спекаемостью затрагивается очень редко.

Алюмотитаниевый шлак, образующийся в ходе алюмотермического восстановления при производстве титанового сплава, является промышленным отходом ферросплавного производства [21, 22]. Известно, что было проведено множество исследований, касающихся введения оксидных добавок в систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ для повышения устойчивости и улучшения свойств титаната алюминия, однако вопросу добавки валентного комплекса для синтеза титаната алюминия уделено мало внимания [23–25]. В настоящей работе исследовали влияние комплексной добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на кристаллическую структуру, разложение и спекаемость образцов титаната алюминия. Образцы, изготовленные из алюмотитаниевого шлака ферросплавного предприятия, спекали при различных температурах.



Худун Ло

E-mail: luoxudongs@aliyun.com

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве сырья были взяты порошки алюмотитаниевого шлака (городской округ Иньчжоу

(Jinzhou) в провинции Ляонин на северо-востоке Китая) и рутила (аналитический реактив). Добавка $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ представляла собой реактив в пропорции 1 : 1. Титанат алюминия содержал 71,5 мас. % алюмотитаниевого шлака и 28,5 мас. % рутила, что соответствовало соотношению $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (образец 1). Сырьевые материалы были взвешены в определенных пропорциях, причем содержание $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ составляло 1, 2, 3 и 4 мас. % (соответственно образцы 2–5). Смеси были гомогенизированы путем мокрого помола в течение 5 ч, затем высушены при 110 °C в течение 12 ч и спрессованы в пресс-формах из нержавеющей стали под давлением 200 МПа. Спрессованные образцы нагревали до 1400, 1450 и 1500 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин, выдерживали при этих температурах в течение 2 ч, а затем охлаждали вместе с печью. Структура спеченных образцов была изучена с помощью рентгеновского дифрактометра X' Pert-MPD в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении (40 кВ, 100 мА, 0,154184 нм). Параметры (cell parameters) и объем кристаллической решетки титаната алюминия были рассчитаны с помощью программного обеспечения X' Pert plus. Разложение титаната алюминия x в спеченных образцах определяли следующим образом:

$$x = \frac{I_{\text{TiO}_2} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{I_{\text{Al}_2\text{TiO}_5} + I_{\text{Al}_2\text{O}_3} + I_{\text{TiO}_2}} \cdot 100 \%,$$

где $I_{\text{Al}_2\text{TiO}_5}$, I_{TiO_2} и $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ — интегральная интенсивность отражений: (023) — титаната алюминия, (101) — рутила, (113) — корунда.

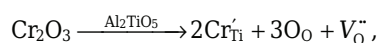
Образцы были покрыты углеродом и изучены с помощью растрового электронного микроскопа SEM (марки 6480 LV, Япония), оборудованного системой EDS (от EDAX) со сверхтонким окном, что дало возможность количественного определения даже таких легких элементов, как бор. Метод Архимеда использовали для замера кажущейся плотности и открытой пористости спеченных образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

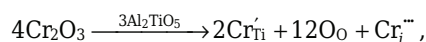
Механизм влияния добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на синтез титаната алюминия

Твердофазная реакция, в ходе которой образуется титанат алюминия, происходит на интерфейсе. Реактивную диффузию можно рассматривать как средство управления процессом [26, 27]. Так, от скорости реактивной диффузии в интерфейсе зависят скорость твердофазной реакции и количество образующегося титаната алюминия [28–30]. Уравнения дефектов в

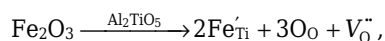
ходе процесса синтеза титаната алюминия выглядят следующим образом:



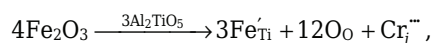
дефектная химическая формула



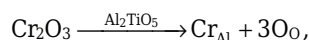
дефектная химическая формула



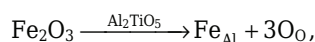
дефектная химическая формула



дефектная химическая формула



дефектная химическая формула



дефектная химическая формула



$$\Delta n = \frac{r_{\text{Cr}^{3+}} - r_{\text{Ti}^{4+}}}{r_{\text{Ti}^{4+}}} \cdot 100 \% = 1,65 \% < 15 \%; \quad (7)$$

$$\Delta r_2 = \frac{r_{\text{Cr}^{3+}} - r_{\text{Al}^{3+}}}{r_{\text{Al}^{3+}}} \cdot 100 \% = 14,95 \% < 15 \%; \quad (8)$$

$$\Delta r_3 = \frac{r_{\text{Fe}^{3+}} - r_{\text{Ti}^{4+}}}{r_{\text{Ti}^{4+}}} \cdot 100 \% = 6,61 \% < 15 \%; \quad (9)$$

$$\Delta r_4 = \frac{r_{\text{Fe}^{3+}} - r_{\text{Al}^{3+}}}{r_{\text{Al}^{3+}}} \cdot 100 \% = 20,56 \%, \quad 15 \% < \Delta r_4 < 20 \%. \quad (10)$$

Дефекты, вызванные присутствием добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ в титанате алюминия, можно представить в виде формул дефектов (1)–(6). Химические формулы дефектов $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{5-0,5x}\text{V}_{0x}$ и $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_{4/3x}\text{O}_5$ появились в уравнениях (1) и (2), потому что Cr^{3+} занимает место Ti^{4+} в структуре титаната алюминия и образует вакансии O^{2-} и междоузлия Cr^{3+} . Химические формулы дефектов $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{5-0,5y}\text{V}_{0y}$ и $\text{Al}_2\text{Ti}_{1-y}\text{Cr}_{4/3y}\text{O}_5$

появились в уравнениях (3) и (4), потому что Fe^{3+} занимает в структуре титаната алюминия место Ti^{4+} и образует вакансии O^{2-} и междоузлия Fe^{3+} . Кроме того, Cr^{3+} и Fe^{3+} занимают в структуре титаната алюминия место Al^{3+} , химическая формула дефектов $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{TiO}_5$ и $\text{Al}_{2-y}\text{Fe}_y\text{TiO}_5$ принимает вид, представленный в уравнениях (5) и (6). Величины $\Delta r_1 \sim \Delta r_4$ в коэффициентах ионных радиусов в растворенном веществе и в растворителе рассчитываются в соответствии с выведенными уравнениями (7)–(10). Если величины Δr_1 и Δr_2 составляют 1,65 и 14,95 %, то это подтверждает предположение, что Cr_2O_3 растворим в титанате алюминия, в котором Al^{3+} и Ti^{4+} были замещены на Cr^{3+} . Ион Ti^{4+} может быть замещен в титанате алюминия на Fe^{3+} в результате того, что вели-

чина Δr_3 равна 6,15 %. Однако Al^{3+} может быть частично замещен на Fe^{3+} , поскольку величина Δr_3 равна 20,56 % в диапазоне 15–30 %. В результате этого вакансионные дефекты и междоузельные анионы, присутствующие благодаря тому, что структура титаната алюминия содержит добавку $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, ускоряют диффузию ионов и твердофазную реакцию, в ходе которой образуется титанат алюминия.

Концентрация c дефекта точки равновесия рассчитывается по следующему уравнению:

$$c = \frac{n_e}{n} = A e^{\frac{\Delta E_v}{kT}}, \quad (11)$$

где n_e — количество равновесия; n — общее количество атомов; A — коэффициент, определяемый по вибрационной энтропии (обычно 1,0); ΔE_v — изменение энергии каждой вакансии; k — константа Больцмана, которая обычно равна $8,62 \cdot 10^{-5}$ эВ/К, или $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; T — абсолютная температура. Уравнение (11) подтверждает предположение, что при повышении температуры спекания увеличивается концентрация дефекта точки равновесия в титанате алюминия и ускоряется твердофазная реакция его получения.

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на фазовый состав титаната алюминия

Рентгеновские спектры контрольных образцов, спеченных при 1400, 1450 и 1500 °С с различным количеством добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, показаны на рис. 1. Во всех образцах образывались три кристаллические фазы — титанат алюминия, Cr_2O_3 и TiO_2 . Титанат алюминия явился главной кристаллической фазой в образцах. Кристаллические фазы, содержащие Cr_2O_3 и Fe_2O_3 , не обнаружены на рентгенограммах ни в одном из образцов. Заметно, что дифракционная интенсивность титаната алюминия значительно возрастает в структуре алюмотитанового материала по мере повышения количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и температуры. Дифракционная интенсивность титаната алюминия в образце 5, содержащем 4 % $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, является самой сильной из всей серии образцов при каждой из температур спекания. Содержание Al_2O_3 и TiO_2 постепенно снижается в титанате алюминия по мере увеличения количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на скорость разложения титаната алюминия

Скорость разложения титаната алюминия, спеченного при 1400, 1450 и 1500 °С, показана на рис. 2. Обычно она снижается по мере повышения количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и

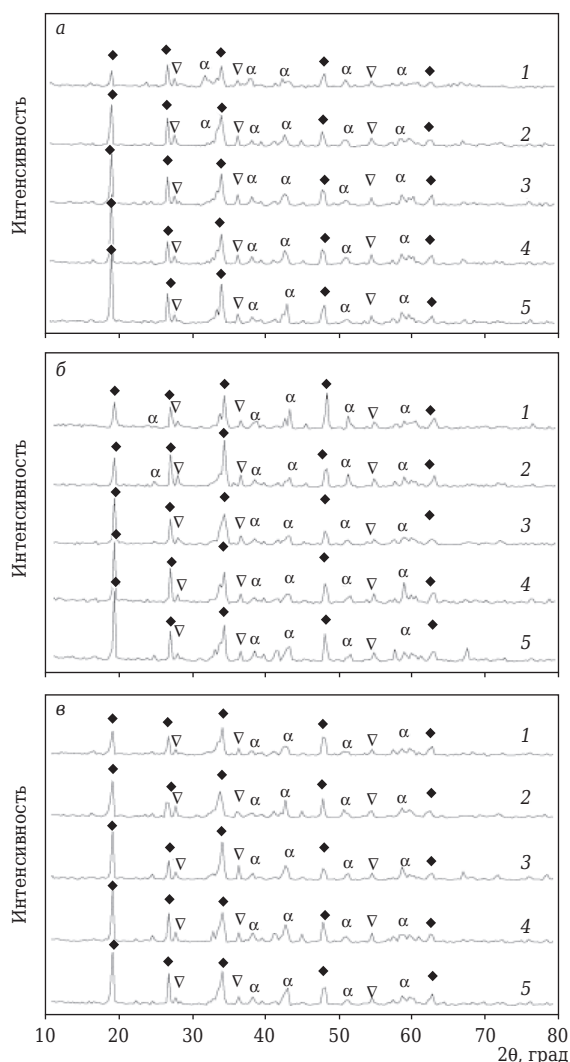


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов с различными количествами добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченных при 1400 (а), 1450 (б) и 1500 °С (в): 1 — образец без добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; 2–5 — образцы с добавкой соответственно 1, 2, 3 и 4 % $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; ◆ — титанат алюминия; ▽ — TiO_2 ; α — Al_2O_3

температуры. Повышение температуры кальцинации также препятствует разложению титаната алюминия. Видно, что добавка $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ может играть стабилизирующую роль и препятствовать разложению титаната алюминия. Авторы настоящей работы считают, что снижение скорости разложения титаната алюминия в основном объясняется образованием твердого раствора, содержащего Cr^{3+} и Fe^{3+} добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Образованию замещающего твердого раствора способствует растущая температура кальцинации.

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на параметры кристаллической решетки титаната алюминия

Помимо расчета параметров кристаллической решетки титаната алюминия был проведен подробный анализ искажения кристаллической решетки. Кристаллическая решетка титаната алюминия является призматической. Параметры элементарной ячейки, зависящие от межплоскостного расстояния d_{hkl} , можно рассчитать по уравнению

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2. \quad (12)$$

Спекаемость титаната алюминия можно улучшить путем повышения количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и температуры спекания. Чтобы продемонстрировать влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на продукты реакции титаната алюминия, пики основной кристаллической фазы можно использовать для расчета параметров кристаллической решетки, как и характерные пики, соответствующие величине межплоскостного расстояния d_{hkl} . Параметры кристаллической решетки титаната алюминия в образцах 1–5, спеченных при 1400, 1450 и 1500 °С, значительно зависят от количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и температуры спекания (рис. 3). Постоянные кристаллической решетки a , b , c и ее объем постепенно увеличиваются по мере роста количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Искажение кристаллической решетки титаната алюминия было проанализировано при замещении на твердый раствор добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Искажение кристаллической решетки в результате того, что более крупные по размеру ионы Cr^{3+} (0,0615 нм) и Fe^{3+} (0,0645 нм) замещаются на Ti^{4+} (0,0605 нм) и Al^{3+} (0,0535 нм) в титанате алюминия, теоретически ведет к увеличению объема кристаллической решетки. Повышение температуры спекания ускоряет диффузию растворенных и растворяющихся ионов и процесс замещения Cr^{3+} и Fe^{3+} на Ti^{4+} и Al^{3+} .

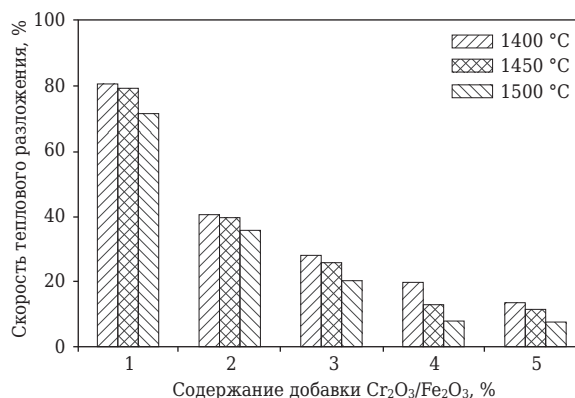


Рис. 2. Скорость теплового разложения образцов титаната алюминия с добавкой $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, спеченных при 1400, 1450 и 1500 °С

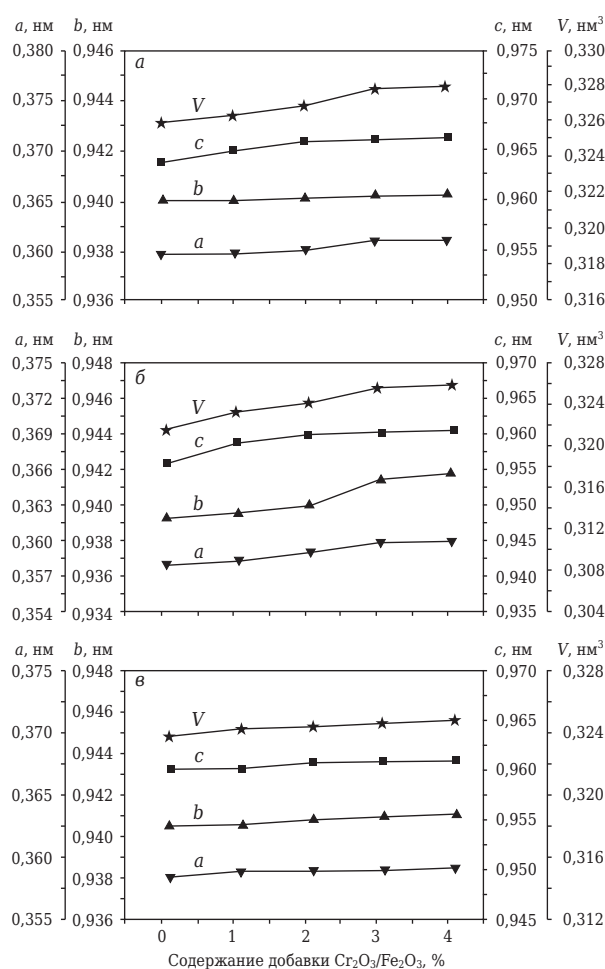


Рис. 3. Параметры a , b и c и объем V кристаллической решетки титаната алюминия, спеченного при 1400 (а), 1450 (б) и 1500 °С (в)

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на микроструктуру титаната алюминия

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на структуру титаната алюминия, спеченного при различных температурах, показано на рис. 4; фотографии образцов 1, 3 и 5 сделаны на растровом элек-

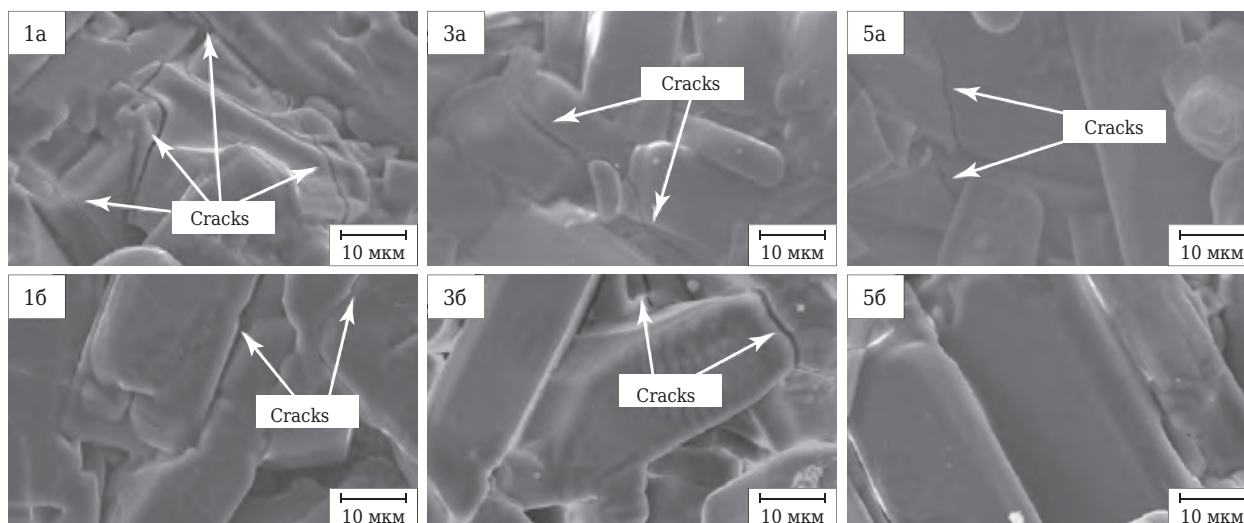


Рис. 4. Микроструктура излома образцов 1, 3 и 5 с разным количеством добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$. Образцы спечены при 1400 (а) и 1500 °С (б)

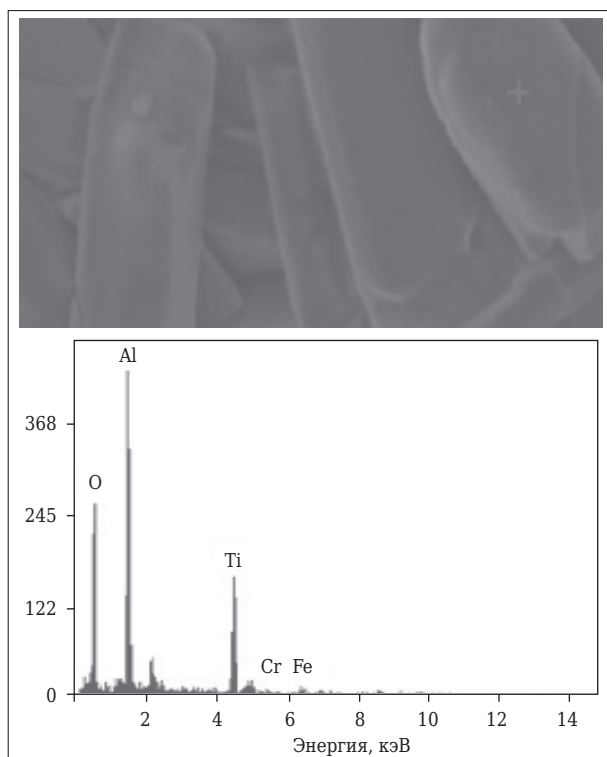


Рис. 5. Спектры, полученные методом энергетической дисперсии зерен титаната алюминия в образце 5, который был спечен при 1500 °С

тронном микроскопе (SEM). Структура кристаллической решетки титаната алюминия в обожженном образце искажена, ей требуется больше энергии, чем для нормальной структуры титаната алюминия. Большое количество энергии кристаллической решетки тратится при диффузии ионов. Как видно из рис. 4, минералогическая структура титаната алюминия первоначально образуется в образце 1, в микроструктуре которого видны крошечные

неровные трещины. По мере увеличения количества $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ формируется характерная структура титаната алюминия. Это сопровождается увеличением стеклофазы. При добавке 4 % $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ зерно титаната алюминия начинает явно расти. Колоннообразный титанат алюминия появляется в перекрещивающейся структуре, в которой наблюдается меньше крохотных трещин и больше стеклофазы. Стеклофаза сконцентрирована главным образом на границах зерен титаната алюминия. Как было отмечено выше, при высоких температурах добавка $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ может ускорять диффузию на границе между жидкой и твердой фазами, что способствует аномальному росту зерна главной кристаллической фазы и повышает плотность. Если рассмотреть микроструктуру излома в образце 1 титаната алюминия, то можно заметить, что колоннообразные фрагменты образцов 3 и 5 титаната алюминия более выражены и крупнее по размеру. Повышение температуры способствует появлению твердого раствора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и росту зерна титаната алюминия. В структуре образуется меньше трещин потому, что твердый раствор обладает более стабильной структурой, чем чистый титанат алюминия.

Спектры энергетической дисперсии зерен титаната алюминия в образце 5, который был спечен при 1500 °С, показаны на рис. 5. При анализе этих спектров заметно, что элементы Al и Fe существуют в зерне титаната алюминия отдельно от элементов Al и Ti, что оказывает хорошее влияние на кристаллит. Он становится крупнее и стабильнее. В. Д. Ткаченко (V. D. Tkachenko et al.) сообщает, что добавка некоторого количества оксида трехвалентного метал-

ла ускоряет рост кристалла и придает титанату алюминия большую стойкость [31, 32].

Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на спекаемость титаната алюминия

Результаты определения кажущейся плотности и открытой пористости образцов 1–5 после спекания при 1400, 1450 и 1500 °С в течение 2 ч показаны на рис. 6. Образцы 2–5 обладают более высокой кажущейся плотностью, чем образец 1. Из рис. 6 видно, что кажущаяся плотность титаната алюминия возрастает по мере повышения количества добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и температуры спекания, причем повышающаяся температура способствует улучшению спекаемости титаната алюминия и его уплотнению. Искривленная структура кристаллической решетки титаната алюминия, образующаяся в результате замещения Cr^{3+} и Fe^{3+} на Ti^{4+} и Al^{3+} , ускоряет диффузию ионов. Термические дефекты, вызванные повышающейся температурой, способствуют твердофазной реакции и улучшению спекаемости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Титанат алюминия можно синтезировать из алюмотитаниевого шлака ферросплавных предприятий методом твердофазной реакции при высоких температурах. Постоянный размер кристаллической решетки титаната алюминия искажается при замещении Cr^{3+} и Fe^{3+} на Ti^{4+} и Al^{3+} в структуре титаната алюминия. Структурные дефекты, вызванные добавкой $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$, ускоряют диффузию ионов. Термические дефекты, вызванные высокими темпе-

Библиографический список

1. Wang, Y. Sliding wear behaviors of in situ alumina/aluminum titanate ceramic composites / Y. Wang, Y. Yang, Y. Zhao [et al.] // Wear. — 2009. — Vol. 266, № 11/12. — P. 1051–1057.
2. Lan, J. Effect of additives on properties of aluminum titanate ceramics / J. Lan, C. Xiao-yan, H. Guo-ming [et al.] // Transaction of nonferrous metals society of China. — 2011. — Vol. 21, № 7. — P. 1574–1579.
3. Jiang, L. Effect of additives on properties of aluminate ceramics / L. Jiang, X.-Y. Chen, G.-M. Han [et al.] // Transaction of nonferrous metals society of China. — 2011. — Vol. 21, № 7. — P. 1574–1579.
4. Shimada, T. Aluminum titanate-tetragonal zirconia composite with low thermal expansion and high strength simultaneously / T. Shimada, M. Mizuno, K. Katou [et al.] // Solid State Ionics. — 1997. — Vol. 101/103 (Part 2). — P. 1127–1133.
5. Zhang, Q. Effect of the surface properties on filtration performance of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ composite membrane / Q. Zhang, Y. Fan, N. Xu // Separation and

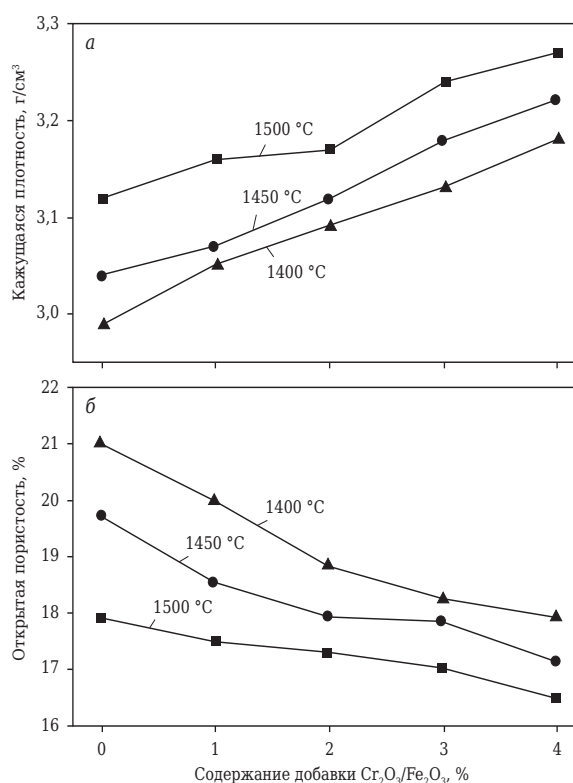


Рис. 6. Влияние добавки $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ на кажущуюся плотность (а) и открытую пористость (б) образцов титаната алюминия, спеченных при разных температурах

ратурами, также способствуют твердофазной реакции и спеканию титаната алюминия.

* * *

Автор благодарит Национальный фонд по естественным наукам Китая за финансовую поддержку (грант 51402143).

- Purification Technology. — 2009. — Vol. 66, № 2. — P. 306–312.
6. Benfer, S. Ceramic membranes for filtration applications — preparation and characterization / S. Benfer, P. Arki, G. Tomandl // Advanced Engineering Materials. — 2004. — Vol. 6, № 7. — P. 495–500.
7. Baudin, C. Mechanical behavior of directionally solidified alumina/aluminum titanate ceramics / C. Baudin, A. Sayir, M. H. Berger // Acta Materialia. — 2006. — Vol. 54, № 14. — P. 3835–3841.
8. Sokov, V. N. Heat-resistant corundum concrete reinforced with aluminum oxide fibers synthesized within a matrix during firing. Part 1. Heat resistance of high-temperature materials and means of improvement / V. N. Sokov, S. D. Sokova // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 223–226.
9. Kolomeitsev, V. V. Synthesis, sintering, and properties of aluminum titanate / V. V. Kolomeitsev, S. A. Suvorov, V. N. Makarov [et al.] // Refractories

- and Industrial Ceramics. — 1981. — Vol. 22, № 7/8. — P. 446–452.
10. **Gulamova, D. D.** Effect of the microstructural features on the stability of aluminum titanate / *D. D. Gulamova, M. K. Sarkisova* // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1991. — Vol. 32, № 5/6. — P. 215–218.
11. **Liu, S.** Study o the formation process of Al_2O_3 - TiO_2 composite powders / *S. Liu, W. Tao, J. Li* [et al.] // *Powder Technology*. — 2005. — Vol. 155, № 3. — P. 187–192.
12. **Low, I. M.** Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminium titanate / *I. M. Low, Z. Oo, B. H. O. Connor* // *Physica B*. — 2006. — Vol. 385/386 (Part 1). — P. 502–504.
13. **Shi, C. G.** Effect of spodumene additions on the sintering and densification of aluminum titanate / *C. G. Shi, I. M. Low* // *Materials Research Bulletin*. — 1998. — Vol. 33, № 6. — P. 817–824.
14. **Manurung, P.** Effect of β -spodumene on the phase development in an alumina/aluminium-titanate system / *P. Manurung, I. M. Low, B. H. O'Connor* [et al.] // *Materials Research Bulletin*. — 2005. — Vol. 40, № 12. — P. 2047–2055.
15. **Kalita, S. J.** Al_2TiO_5 - Al_2O_3 - TiO_2 nanocomposite: Structure, mechanical property and bioactivity studies / *S. J. Kalita, V. Somani* // *Materials Research Bulletin*. — 2010. — Vol. 45, № 12. — P. 1803–1810.
16. **Huang, Y. X.** Effect of the powder precursor characteristic in the reaction sintering of alumina titanate / *Y. X. Huang, A. M. R. Senos* // *Materials Research Bulletin*. — 2002. — Vol. 37, № 1. — P. 99–111.
17. **Pratapa, S.** Microstructural and decomposition rate studies of periclase-added aluminum titanate-corundum functionally-graded materials / *S. Pratapa, K. Umaroh, E. Weddakarti* // *Materials Letters*. — 2011. — Vol. 65, № 5. — P. 854–856.
18. **Ananthakumar, S.** Microstructure and high temperature deformation characteristic of sol-gel derived aluminium titanate-mullite composites / *S. Ananthakumar, M. Jayasankar, K.G. K W.* // *Materials Chemistry and Physics*. — 2009. — Vol. 117, № 2/3. — P. 359–364.
19. **Qi, H.** Effect of TiO_2 doping on the characteristics of macroporous $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ membrane supports / *H. Qi, Y. Fan, W. Xing* [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2010. — Vol. 30, № 6. — P. 1317–1325.
20. **Chen, C.-H.** Temperature dependence of mechanical properties of aluminum titanate ceramics / *C.-H. Chen, H. Awaji* // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2007. — Vol. 27, № 1. — P. 13–18.
21. **Yeh, C. L.** Formation of chromium borides by combustion synthesis involving borothermic and aluminothermic reduction of Cr_2O_3 / *C. L. Yeh, J. Z. Lin, H. J. Wang* // *Ceramics International*. — 2012. — Vol. 38, № 7. — P. 5691–5697.
22. **Haidar, J.** Direct production of alloy based on titanium aluminides / *J. Haidar, S. Gnanarajan, J. B. Dunlop* // *Intermetallics*. — 2009. — Vol. 17, № 8. — P. 651–656.
23. **Platt, J. P.** Grainsize evolution in ductile shear zones: Implications for strain localization and the strength of the lithosphere / *J. P. Platt, W. M. Behr* // *Journal of Structural Geology*. — 2011. — Vol. 33, № 4. — P. 537–550.
24. **Joe, I. H.** FTIR as a tool to study high-temperature phase formation in sol-gel aluminium titanate / *I. H. Joe, A. K. Vasudevan, G. Aruldas* [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 1997. — Vol. 131, № 1. — P. 181–184.
25. **Jayasankar, M.** Al_2O_3 - TiO_2 -A simple sol-gel strategy to the synthesis of low temperature sintered alumina-aluminium titanate composites through a core-shell approach / *M. Jayasankar, S. Ananthakumar, P. Mukundan* [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2008. — Vol. 181, № 10. — P. 2748–2754.
26. **Zhu, S.** Preparation and performance of Al_2TiO_5 - TiO_2 - SiO_2 honeycomb ceramics by doping rare earth / *S. Zhu, Y. Shen, J. Wang* [et al.] // *Journal of Rare Earths*. — 2007. — Vol. 25, № 4. — P. 457–461.
27. **Wu, S.** Improvement in dye-sensitized solar cells employing TiO_2 electrodes coated with Al_2O_3 by reactive direct current magnetron puttering / *S. Wu, H. Han, Q. Tai* [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2008. — Vol. 182, № 1. — P. 119–123.
28. **Shen, Y.** Effect of Calcining Temperature and holding time on the synthesis of aluminum titanate / *Y. Shen, Y. Z. Ruan, Y. Yu* // *Chinese Journal of Structure Chemical*. — 2009. — Vol. 28, № 2. — P. 228–234.
29. **Ono, T.** Acoustic emission studies of low thermal expansion aluminum-titanate ceramics strengthened by compounding mullite / *T. Ono, Y. Sawai, M. Ikimi* [et al.] // *Ceramics International*. — 2007. — Vol. 33, № 5. — P. 879–882.
30. **Korim, T.** Effect of Mg^{2+} - and Fe^{3+} -ions on formation mechanism of aluminium titanate / *T. Korim* // *Ceramics International*. — 2009. — Vol. 35, № 4. — P. 1671–1675.
31. **Tkachenko, V. D.** Influence of refractory oxide additives on the stability of aluminium titanate / *V. D. Tkachenko, E. S. Lugovskaya, E. P. Garmash* [et al.] // *Refractories and Industrial Ceramics*. — 1987. — Vol. 28, № 3/4. — P. 206–208.
32. **Yang, Y.** In situ porous alumina/aluminum titanate ceramic composite prepared by spark plasma sintering from nanostructured powders / *Y. Yang, Y. Wang, W. Tian* [et al.] // *Scripta Materialia*. — 2009. — Vol. 60 № 7. — P. 578–581. ■

Получено 20.10.14

© Худун Ло, Чжипэн Сю, Лицзюнь Чжэнь, Кайцзи Хэ, Мейтин Ли, 2015 г.

© Пер. — С. Н. Клявлиина
(ОАО «Комбинат «Магнезит»), 2015 г.



К. т. н. О. Б. Воронина¹ (✉), А. А. Мелихов¹,
М. В. Агишева², А. В. Власов²

¹ ООО «ТПП «Феррокомплекс», г. Красногорск Московской обл., Россия

² ООО «Промресурс», г. Нижний Тагил, Россия

УДК 666.974.2:666.762.1]:621.746.329.047

БЕТОНЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВИБРОФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ ПРОМЕЖУТОЧНОГО КОВША, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ РАЗЛИВКЕ МАРГАНЦОВИСТЫХ СТАЛЕЙ*

ООО «Промресурс» и ООО «ТПП «Феррокомплекс» производят и поставляют перегородки из бетонов глиноземистого состава с содержанием Al_2O_3 50 и 80 %, которые применяют при разливке низкоуглеродистых и марганцовистых сталей. Первоначально перегородки и струегасители производили из импортного бетона 400008. Основной износ перегородок наблюдался по шлаковому поясу и достигал 80 % от первоначальной толщины. Для исключения прогаров перегородок и увеличения надежности этих изделий были разработаны бетоны марок 400033 и 400035 на основе сырьевых материалов отечественного производства с повышенной устойчивостью к химическому и абразивному воздействиям шлака в промежуточном ковше. В результате перехода на производство виброформованных изделий из разработанных бетонов 400033 и 400035 износ перегородок по шлаковому поясу снизился с 80 до 15 %.

Ключевые слова: перегородки промежуточного ковша, огнеупорные низкоцементные глиноземистые бетоны, разливка марганцовистых сталей, струегасители.

Современное развитие технического прогресса предъявляет высокие требования к качеству выпускаемой стали. Немалое значение в повышении качества играет конструкция футеровки промежуточного ковша. Для максимального удаления в шлак из жидкой стали неметаллических включений и получения равномерной структуры слитка современные промежуточные ковши оборудуют струегасителями и перегородками. Перегородки и струегасители в зависимости от конструкции ковша имеют различную конфигурацию и производятся методом виброформования из огнеупорных бетонов различного состава. Состав применяемого бетона определяется условиями эксплуатации изделий, химическим составом шлаков промежуточного ковша, который зависит от сортамента разливаемых сталей и применяемых ШОС и ТИС.

ООО «Промресурс» и ООО «ТПП «Феррокомплекс» производят и поставляют следующие виброформованные изделия для промежуточного ковша: гнездовые блоки, струегасители, фильтровальные перегородки из низкоцемент-

ных глиноземистых бетонов, физико-механические показатели которых приведены в табл. 1. Первоначально перегородки и струегасители производили из импортного бетона марки 400008. Изделия применяли на МНЛЗ с преимущественной разливкой марганцовистых сталей. При разливке этих марок стали наблюдается повышенный износ огнеупоров за счет увеличения химической активности шлака и его жидкоподвижности, а также абразивного истирания футеровки движущимися слоями расплавленного металла и шлака. В результате двойного воздействия этих факторов основной износ перегородок наблюдался по шлаковому поясу. К концу кампании износ в шлаковом поясе перегородок достигал 80 % от первоначальной толщины; нередко были случаи полного прогара перегородки (рис. 1).

Для исключения прогаров перегородок и увеличения надежности изделий техническими специалистами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» была проведена исследовательская работа по созданию собственных бетонов для производства виброформованных изделий для промежуточных ковшей с повышенной устойчивостью к абразивному износу и агрессивному воздействию шлака. В результате проведенных исследований были разработаны две марки бетона — 400033 и 400035 на основе сырьевых материалов отечественного производства. Из разработанных бетонов были произведены опытные партии верх-

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



О. Б. Воронина
E-mail: vob@apms.ru

Таблица 1. Физико-механические показатели глиноземистых бетонов производства ООО «Промресурс»

Показатели	Бетон марки		
	400008	400033	400035
Кажущаяся плотность, г/см ³	≥ 2,5	≥ 2,7	≥ 2,2
Предел прочности при сжатии, МПа	≥ 40	≥ 90	≥ 50
Открытая пористость, %	≤ 20	≤ 20	≤ 20

Таблица 2. Результаты испытаний перегородок при разливке серии марганцовистой стали

Показатели	Перегородки из бетона марки		
	400008	400033	400035
Серийность, плавки	8–10	10–13	11
Износ относительно начальных размеров, %	80	10–15	<10

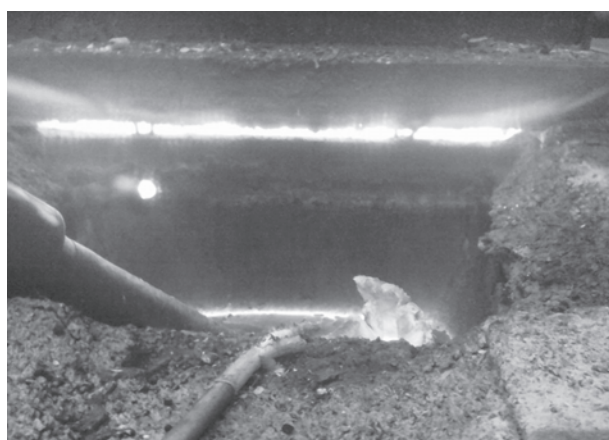


Рис. 1. Прогар перегородки по шлаковому поясу на изделиях из бетона 400008

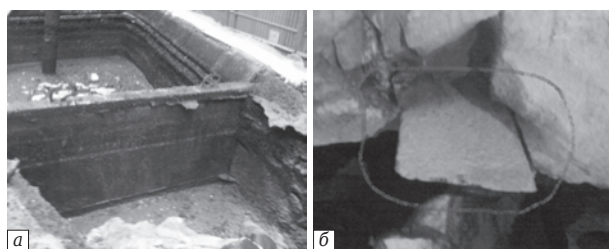


Рис. 2. Состояние верхней перегородки из бетона 400033 (а) и нижней перегородки из бетона 400035 (б) после эксплуатации

них и нижних перегородок для испытаний на МНЛЗ для разливки до 80 % марганцовистых сталей. Результаты промышленных испытаний изделий приведены в табл. 2. В результате перехода на производство виброформованных изделий для промежуточного ковша из разработанных бетонов марок 400033 и 400035 износ перегородок снизился от 80 до 10–15 %.

На рис. 2, а показано состояние верхней перегородки из бетона марки 400033 после

разливки серии из 13 плавов марганцовистой стали. Перегородка после эксплуатации практически не имеет износа по шлаковому поясу, дефекты отсутствуют. Из бетона марки 400035 выполняли нижние фильтровальные перегородки промежуточного ковша, в результате эксплуатации изделий износ практически отсутствовал (рис. 2, б). Все перегородки отработали 11 плавов при разливке марганцовистых сталей.

В настоящий момент изделия из бетонов марок 400033 и 400035 успешно применяют при разливке как рядового сортамента, так и низкоуглеродистых и марганцовистых сталей. Кроме верхних и нижних перегородок из разработанных бетонов производят струегасители и гнездовые блоки. Конфигурация производимых изделий зависит от конструкции промежуточного ковша потребителя и условий эксплуатации огнеупоров во время разливки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований специалистами ООО «ТПП «Феррокомплекс» и ООО «Промресурс» разработаны составы низкоцементных бетонов для виброформованных изделий промежуточного ковша (перегородки, струегасители, гнездовые блоки) на основе российских сырьевых материалов. Разработанные бетоны по эксплуатационным показателям превосходят импортные аналоги и могут применяться для разливки как рядового сортамента сталей, так и марганцовистых сталей. ■

Получено 23.03.15

© О. Б. Воронина, А. А. Мелихов,
М. В. Агешева, А. В. Власов,
2015 г.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНАЯ СТРУКТУРА ФУТЕРОВКИ ГОРЕЛОЧНОГО УСТРОЙСТВА СТЕКЛОВАРЕННОЙ ПЕЧИ

Выполнен анализ известных футеровок канала горелочного устройства стекловаренной печи. Приведена оригинальная структура футеровки канала, обеспечивающая двукратное снижение потерь теплоты в окружающую среду.

Ключевые слова: стекловаренная печь, футеровка горелочного устройства, огнеупор, теплоизоляция, термическое сопротивление, тепловой поток.

Важнейшей и наиболее сложной конструктивной частью регенеративных стекловаренных печей является горелочное устройство. Оно состоит из огнеупорного канала, соединяющего регенератор с рабочим пространством печи, и газовых горелок. В воздушный период работы регенератора через канал в печь подается подогретый воздух, а в дымовой период через него удаляются продукты сгорания топлива.

Для стойкости футеровки канала критичным является ее контакт с отходящими печными газами, содержащими летучие соединения щелочных металлов и пылевидные компоненты шихты. Высокие турбулентность ($Re \approx 90000$, где Re — число Рейнольдса) и температура ($1450\text{--}1550\text{ }^{\circ}\text{C}$) продуктов сгорания определяют применение в горячей футеровке канала электроплавленных бадделеитокорундовых огнеупоров. Для кампании печей, не превышающей 8 лет, используют огнеупоры типа AZS-33 (33 % ZrO_2) с нормальной усадочной раковинкой [1]. При этом толщина футеровки свода и стен канала составляет 250 мм, выстилки 100 мм. Для обеспечения 10-летней кампании печи представляется целесообразным применение изделий типа AZS-36 (36 % ZrO_2) с пониженным содержанием стеклофазы (13–14 %). В этом случае толщина огнеупорной кладки свода и стен канала может быть уменьшена до 200 мм.

В указанном диапазоне температур теплопроводность электроплавленного бадделеитокорунда $6,3\text{--}7,2\text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$. При толщине огнеупорной кладки 250 мм тепловой поток в окружающую среду составляет $15,6\text{--}17,2\text{ МВт/м}^2$, что свидетельствует о необходимости теплоизоляции AZS-огнеупоров. Установка теплоизоляции по-

зволяет минимизировать потери теплосодержания дыма на пути от печи до регенератора, а также обеспечить нормативные условия для эксплуатации и обслуживания топливной системы, расположенной под выстилкой канала. Характеристика изделий, используемых в футеровке канала, приведена в таблице. Мертель и смеси затворяются водой, они затвердевают при температуре окружающей среды.

Впервые требования к эффективности тепловой изоляции канала горелочного устройства стекловаренной печи были сформулированы французской фирмой SEPR. Для сечений 1–1, 2–2 и 3–3 (см. рисунок) они заданы удельным тепловым потоком в окружающую среду $q = 1580\text{ Вт/м}^2$. При средней температуре нагрева огнеупора $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ приведенной величине q соответствуют коэффициент термического сопротивления кладки $R \approx 0,86\text{ м}^2\cdot\text{K/Вт}$ и наружная температура футеровки $t_{\text{нар}} \approx 139\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для геометрических размеров канала печи производительностью 320 т/сут суммарные потери теплоты через указанные элементы футеровки составляют 25,3 кВт. С учетом потерь теплоты через другие зоны выстилки канала (сечения 4–4 и 5–5) общие потери теплоты через кладку достигают примерно 68,7 кВт. Следовательно, для печи с подковообразным пламенем, имеющей два канала, общие потери теплоты равны 137,5 кВт, что превышает потери через теплоизолированный свод рабочего пространства печи (100 кВт) [2]. Причем площадь поверхности свода в 3,2 раза больше площади поверхностей двух каналов.

В настоящее время наиболее энергоэффективной является структура холодной футеровки канала, применяемая в западноевропейских проектах стекловаренных печей. Перед установкой изоляции наружная поверхность бадделеитокорундовых огнеупоров герметизируется слоем цирконо-муллитового мертеля толщиной 5 мм. Первый слой холодной футеровки по-



В. Я. Дзюзер

E-mail: vdzuzer@yandex.ru

Характеристика огнеупорной продукции, используемой в холодной футеровке канала

Продукция	Содержание, мас. %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Температура применения, °С	Теплопроводность, Вт/(м·К)
Электроплавленные AZS-изделия	ZrO ₂ 36	3650	1700	$8,84 - 11,9 \cdot 10^{-3}t + 7,0 \cdot 10^{-6}t^2$
Цирконо-муллитовый мертель (зерно <0,3 мм)	ZrO ₂ 31 Al ₂ O ₃ 49	2500	1650	—
Цирконо-силикатная смесь (зерно <3 мм)	ZrO ₂ 63 SiO ₂ 33	3830	1800	$2,0 - 1,8 \cdot 10^{-3}t + 0,8 \cdot 10^{-6}t^2$
Алюмосиликатная смесь (зерно <5 мм)	Al ₂ O ₃ 35 SiO ₂ 37	1000	1200	0,2
Огнеупор муллитокремнеземистый	Al ₂ O ₃ 65	2450	1650	$1,08 + 0,32 \cdot 10^{-3}t$
Кирпич L 23 ^{*1}	Al ₂ O ₃ 37	480	1250	$0,1 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
Кирпич L 26 ^{*1}	Al ₂ O ₃ 58	790	1400	$0,23 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
Кирпич L 28 ^{*1}	Al ₂ O ₃ 68	880	1500	$0,28 + 0,1 \cdot 10^{-3}t$
Кирпич L 30 ^{*1}	Al ₂ O ₃ 73	1,02	1600	$0,35 + 0,18 \cdot 10^{-3}t - 0,08 \cdot 10^{-6}t^2$
Плита теплоизоляционная PROMASIL®-1000P ^{*2}	—	290	1000	$0,042 + 0,165 \cdot 10^{-3}t$
Волокнистая огнеупорная плита Ceraboard 100 ^{*3}	—	310	1260	$0,053 + 0,022 \cdot 10^{-3}t + 0,12 \cdot 10^{-6}t^2$
Плита Blok 607-1100 ^{*3}	—	320	1100	$0,042 + 0,07 \cdot 10^{-3}t + 0,07 \cdot 10^{-6}t^2$
Рулонное волокно МКРВ-200 ^{*3}	—	200	1150	$0,04 + 0,1 \cdot 10^{-3}t + 0,08 \cdot 10^{-6}t^2$

^{*1} Фирмы «RHI Glas GmbH», Германия. ^{*2} Фирмы «Promat GmbH», Германия. ^{*3} Фирмы «Морган Термал Керамикс Сухой Лог», Россия.

верхностей канала (кроме сечения 5–5) выполняется муллитокремнеземистым огнеупором. В сечениях 1–1 и 2–2 толщина слоя равна 65 мм, в сечениях 3–3 и 4–4 130 мм. Свод канала изолируется легковесными изделиями типов L 28, L 26 и L 23 толщиной по 65 мм. На внешнюю поверхность теплоизоляции свода наносится слой алюмосиликатной смеси толщиной 40 мм. Теплоизоляция стен канала выполняется изделиями L 28 (65 мм), L 26 (65 мм) и L 23 (125 мм). При 1500 °С приведенная структура кладки элементов канала характеризуется следующими показателями (для свода и стен соответственно): R 1,02 и 1,23 м²·К/Вт; $t_{\text{нар}}$ 116,1 и 115,3 °С; q 1346,2 и 1129,3 Вт/м².

При оценке эффективности структуры кладки выстилки ограничимся величиной теплового потока. Для сечения 3–3 q составляет 1540,3 Вт/м², для сечений 4–4 и 5–5 q 4879,1 и 20168 Вт/м² соответственно. В целом потери теплоты через кладку одного канала равны 57,3 кВт, что свидетельствует о необходимости дальнейшего совершенствования структуры футеровки. При этом представляется целесообразным обратить внимание на правомерность некоторых технических решений в зарубежной футеровке, а также на применение более эффективных теплоизоляционных материалов, и прежде всего волокнистых.

На наш взгляд, применение муллитокремнеземистого огнеупора в холодной футеровке канала представляется нерациональным. Поскольку герметизация огнеупорной кладки цирконо-муллитовым мертелем исключает диффузию печ-

ных газов в теплоизоляцию, в качестве первого слоя холодной футеровки следует использовать муллитокорундовый легковесный огнеупор типа L 30, характеризующийся высокой температурой применения и более низкой теплопроводностью по сравнению с муллитокремнеземистым огнеупором. В разработанной структуре теплоизоляции свода (см. рисунок) наряду с легковесными изделиями L 30, L 26 и L 23 используется рулонный волокнистый материал МКРВ-200, применение которого повышает термическое сопротивление кладки до 1,44 м²·К/Вт. В результате этого тепловой поток в окружающую среду снижается до 974,2 Вт/м², а наружная температура футеровки — до 99,1 °С.

Определенной новизной отличается структура холодной футеровки стен канала (см. рисунок). Сочетание легковесных изделий L 30 и L 26 с жесткими волокнистыми плитами типов Ceraboard 100 и Blok 607-1100, характеризующимися очень низкой теплопроводностью, значительно повышает термическое сопротивление кладки, величина которого достигает 1,77 м²·К/Вт. Как следствие, тепловой поток в окружающую среду и наружная температура футеровки снижаются до 798,6 Вт/м² и 97,5 °С соответственно.

Принципиальное значение имеет энергоэффективность холодной футеровки выстилки канала, поскольку потери теплоты через этот элемент конструкции в значительной степени определяют температуру воздуха в зоне обслуживания топливной системы. При разработке структуры теплоизоляции выстилки особое внимание уделяется газоплотности кладки.

Поэтому герметизирующий слой цирконо-муллитового мертеля наносится на слой набивной цирконовой смеси толщиной 25 мм. Этим обеспечивается гарантированная защита теплоизоляционных материалов от агрессивного воздействия печных газов и создаются условия для формирования холодной футеровки выстилки с высоким термическим сопротивлением.

При разработке теплоизоляции выстилки канала учитываются ее конструктивные особенности. Структура теплоизоляции выстилки в сечении 3–3 (см. рисунок) обусловлена необходимостью создания температурных условий для применения жесткой волокнистой плиты типа PROMASIL®-1000P, характеризующейся низкой теплопроводностью и достаточным пределом прочности при сжатии (2 МПа). В результате повышения термического сопротивления кладки до $1,98 \text{ м}^2 \cdot \text{К/Вт}$ тепловой поток в окружающую среду составляет $709,9 \text{ Вт/м}^2$, а наружная температура футеровки не превышает 100°C . В сечениях 4–4 и 5–5 (см. рисунок) применение плит PROMASIL®-1000P толщиной 25 мм позволяет снизить тепловые потери до 2226,7 и $7105,7 \text{ Вт/м}^2$ соответственно. Таким образом, суммарные потери теплоты через кладку одного канала составляют 27,1 кВт, что в 2,1 раза меньше аналогичного показателя для западноевропейской футеровки. С учетом тепловых потерь излучением через поперечное сечение канала ($\sim 76 \text{ кВт}$) теплосодержание дыма на пути от печи до регенератора снижается примерно на 0,5%, что обеспечивает гарантированный подогрев воздуха на горение до $1300\text{--}1350^\circ\text{C}$ [3].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная энергоэффективная структура футеровки канала горелочного устройства позволяет более чем в 2 раза снизить потери теплоты в окружающую среду. В результате минимизации потерь теплосодержания печных

Библиографический список

1. Дзюзер, В. Я. Электроплавленные AZS огнеупоры для высокопроизводительных стекловаренных печей / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2013. — № 7. — С. 50–52.
2. Дзюзер, В. Я. Разработка теплоизолированного свода высокопроизводительной стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 27–31.
3. Дзюзер, В. Я. Development of a heat insulated roof of a high-capacity glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer

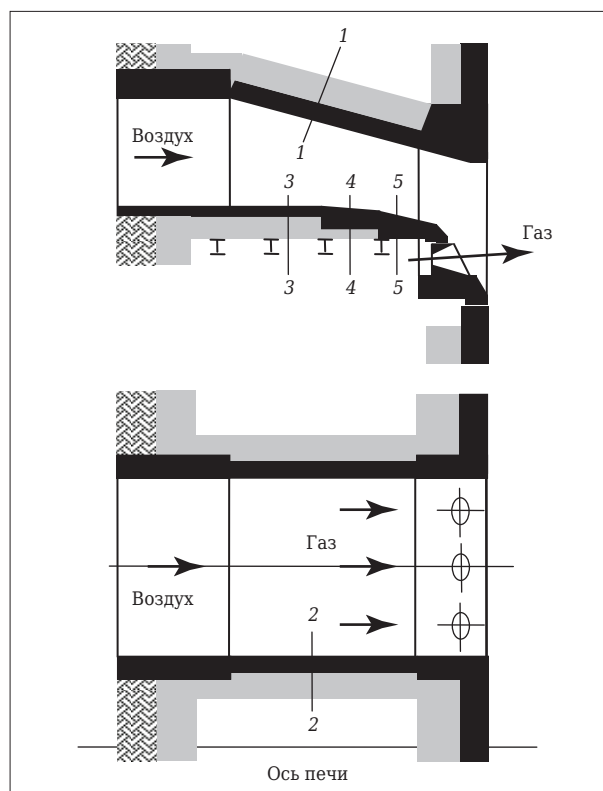


Схема и структура футеровки канала горелочного устройства в сечениях: 1–1 (AZS-36 — 200 мм, мертель — 5 мм, кирпич L 30 — 65 мм, кирпич L 26 — 65 мм, кирпич L 23 — 114 мм, волокно МКРВ-200 — 60 мм); 2–2 (AZS-36 — 200 мм, мертель — 5 мм, кирпич L 30 — 114 мм, кирпич L 26 — 65 мм, плита Geraboard 100 — 50 мм, плита Blok 607-1100 — 100 мм); 3–3 (AZS-36 — 100 мм, мертель — 5 мм, смесь — 25 мм, кирпич L 30 — 65 мм, кирпич L 28 — 65 мм, кирпич L 26 — 65 мм, кирпич L 23 — 65 мм, плита PROMASIL-1000P — 140 мм); 4–4 (AZS-36 — 150 мм, мертель — 5 мм, смесь — 10 мм, кирпич L 30 — 65 мм, кирпич L 26 — 65 мм, плита PROMASIL-1000P — 25 мм); 5–5 (AZS-36 — 150 мм, плита PROMASIL-1000P — 25 мм)

газов на пути до входа в регенератор создают объективные предпосылки для высокотемпературного подогрева воздуха на горение при конструктивно приемлемых размерах насадки в теплообменном устройстве.

// Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 4. — P. 306–310.

3. Дзюзер, В. Я. Особенности расчета двухоборотного регенератора стекловаренной печи / В. Я. Дзюзер // Новые огнеупоры. — 2014. — № 5. — С. 17–21.

Dzyuzer, V. Ya. Features in the design of a double-circulation generator of a glassmaking furnace / V. Ya. Dzyuzer // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 55, № 3. — P. 194–198. ■

Получено 18.02.15
© В. Я. Дзюзер, 2015 г.

¹ ООО НВФ «Керамбет-Огнеупор», Санкт-Петербург, Россия

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

УДК 666.762.2.046.512:666.3.022.66

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВКВС ПЛАВЛЕНОГО КВАРЦА. Часть 6. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА НА СПЕКАНИЕ И КРИСТОБАЛИТИЗАЦИЮ МАТЕРИАЛОВ*

Изучено влияние температуры обжига в интервале 1000–1350 °С на показатели усадки, пористости, плотности, прочности образцов на основе как ВКВС плавленного кварца с различной дисперсностью, так и литейных систем с зернистым наполнителем на их основе. Максимальные показатели предела прочности при изгибе достигаются после обжига в интервале 1200–1250 °С. При этом значения пористости для различных материалов находятся в пределах 6–9 %. При дальнейшем повышении температуры обжига несмотря на увеличение плотности прочность материалов понижается вследствие образования кристобалита. Показано, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания, является вязкость исходного плавленного кварца в соответствующем интервале температур.

Ключевые слова: ВКВС, плавленный кварц, кристобалит, усадка при обжиге, пределы прочности при изгибе и сжатии, ТКЛР, вязкое течение, теория спекания, уравнение Пивинского.

Две предыдущие статьи настоящей серии [1, 2] посвящены исследованию кинетики изотермического и неизотермического спекания материалов на основе плавленного кварца и изучению влияния этого процесса на свойства образцов. При этом в качестве базовой была принята температура обжига 1250 °С с различной продолжительностью изотермической выдержки. В настоящей работе была поставлена задача изучения процесса спекания в достаточно широком интервале температур — от 1000 до 1350 °С. При этом продолжительность изотермической выдержки преимущественно составляла 1 ч, в ряде случаев 30 мин. С учетом режимов обжига, в том числе и при повышенных температурах (>1250 °С), изучен и сопутствующий процесс кристобалитизации материала [3–5]. Как и в предшествующих работах, в качестве объекта исследований были использованы литые образцы как на основе исходных суспензий плавленного кварца с различными исходными характеристиками (табл. 1), так и с зернистым наполнителем (табл. 2). Об-

разцы обжигали в электропечи со скоростью нагрева 300 °С/ч до заданной температуры с последующей выдержкой (60 или 30 мин) и произвольным охлаждением.

Влияние температуры обжига на свойства материалов

По аналогии с предшествующими работами [1, 2] в настоящем исследовании в зависимости от температуры изотермического спекания с выдержкой 1 ч сопоставляли основные характеристики различных пар материалов, полученных как из исходных суспензий (на всех последующих рисунках кривые 1), так и на основе той же суспензии с зернистым наполнителем (кривые 2). На рис. 1 показано влияние температуры обжига на показатели линейной усадки Y_L , кажущейся плотности $\rho_{\text{каж}}$ и открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов на основе базовой ВКВС плавленного кварца (кривые 1) и с зернистым наполнителем (см. табл. 1 и 2, состав 1). Установлено, что после обжига при 1000 °С усадка образцов практически отсутствует и становится заметной только при повышении температуры до 1100 °С.

Из рис. 1, а следует, что уже при 1100 °С у образцов двух типов отмечается незначительная Y_L (до 0,05 %). Значительное ее увеличение отмечается при температурах обжига, превышающих 1200 °С. При этом Y_L образцов на основе ВКВС (кривая 1) заметно больше, чем у образцов с зернистым наполнителем (кривая

* Часть 1 статьи опубликована в № 7 за 2014 г., части 2–5 в № 1, 3, 4 и 6 за 2015 г.



Ю. Е. Пивинский
E-mail: pivinskiy@mail.ru

Таблица 1. Характеристика исходных суспензий

Состав	Плотность, г/см ³	C _V	Содержание частиц, %			Медианный диаметр d _{мед} , мкм	П _{отл} , %
			< 2 мкм	< 5 мкм	> 63 мкм		
1	1,91	0,76	15	40	13,0	7,5	11,1
2	1,73	0,61	61	95	–	1,5	21,6
3	1,80	0,67	43	73	5,2	4,7	17,3
4	1,91	0,76	27	41	9,3	9,2	12,5

Таблица 2. Характеристика литейных систем с зернистым наполнителем

Состав	Плотность, г/см ³	C _V	Состав (по сухому веществу), %		Содержание частиц, %			П _{отл} , %
			суспензия	заполнитель (0,063–1 мм)	< 2 мкм	< 5 мкм	0,063–1 мм	
1	1,95	0,775	70	30	10,5	29	38	10,2
2	1,85	0,710	40	60	25,0	38	60	15,2
3	1,88	0,730	55	45	19,0	40	47	10,9

2). Максимальная разница (0,55 %) при этом наблюдается при 1300 °С. Следует отметить, что максимальный рост YL отмечается в интервале 1230–1250 °С. При его превышении интенсивность YL заметно уменьшается вследствие начальной стадии кристобалитизации материала, сопровождаемой повышением его вязкости, а соответственно, и кинетики спекания [1–3].

Из рис. 1, б, в следует, что зависимости $\rho_{\text{каж}}$ и $P_{\text{отк}}$ образцов в преобладающей области изученных температур обжига (до 1250 °С) согласуются с показателями YL (см. рис. 1, а). Из рис. 1, в следует, что по мере повышения температуры $P_{\text{отк}}$ образцов закономерно понижается вплоть до 1300 °С, достигая значений 6,7 и 6,2 % (кривые 1 и 2 соответственно). Дальнейшее повышение температуры до 1350 °С приводит к увеличению $P_{\text{отк}}$ соответственно до 8,4 и 7,5 %. Весьма необычным является характер зависимости $\rho_{\text{каж}}$ образцов от температуры обжига (см. рис. 1, б). Если значения $P_{\text{отк}}$ для образцов на основе базовой суспензии (кривая 1) при всех температурах несколько выше аналогичных значений $P_{\text{отк}}$ (кривая 2), то зависимость $\rho_{\text{каж}}$ имеет более сложный характер. Вплоть до 1230 °С по аналогии с показателями $P_{\text{отк}}$ наблюдается некоторое превышение значений $\rho_{\text{каж}}$ (кривая 2). При 1250 °С показатели $\rho_{\text{каж}}$ становятся равными для обоих составов (2,0 г/см³). В области повышенных температур (1330–1350 °С) для образцов с зернистым наполнителем характерно меньшее значение $\rho_{\text{каж}}$, чем у образцов без наполнителя, что находится в противоречии с аналогичной зависимостью показателей пористости (см. рис. 1, в). Так, образцы с наполнителем (кривые 2), обожженные при 1350 °С, при $\rho_{\text{каж}} = 2,04$ г/см³ ха-

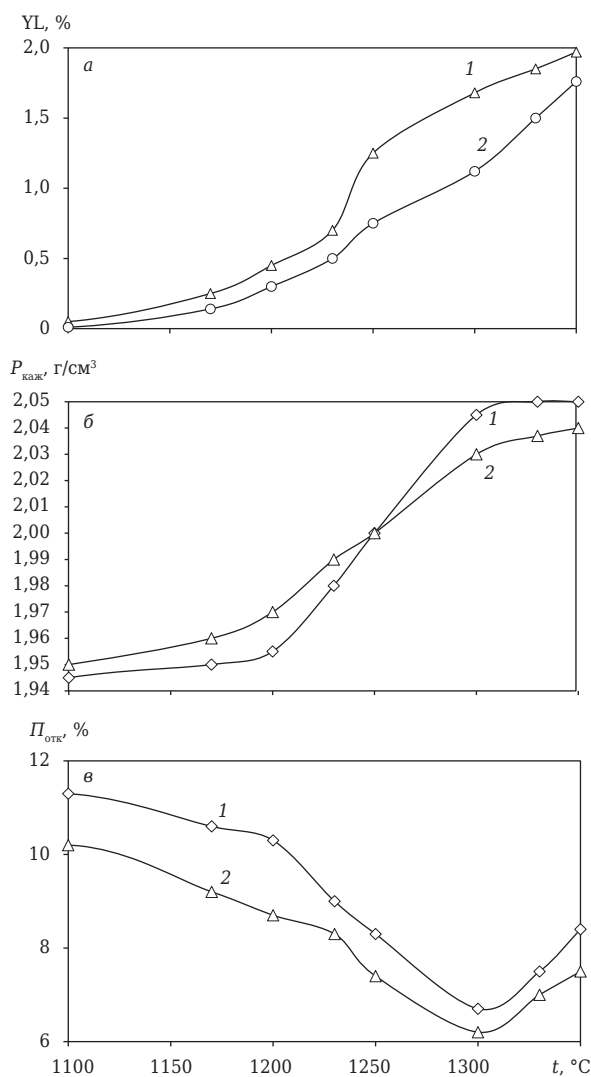


Рис. 1. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на YL (а), $\rho_{\text{каж}}$ (б) и $P_{\text{отк}}$ (в) образцов на основе ВКВС (кривые 1) состава 1 (см. табл. 1) и образцов с зернистым наполнителем (кривые 2) состава 1 (см. табл. 2)

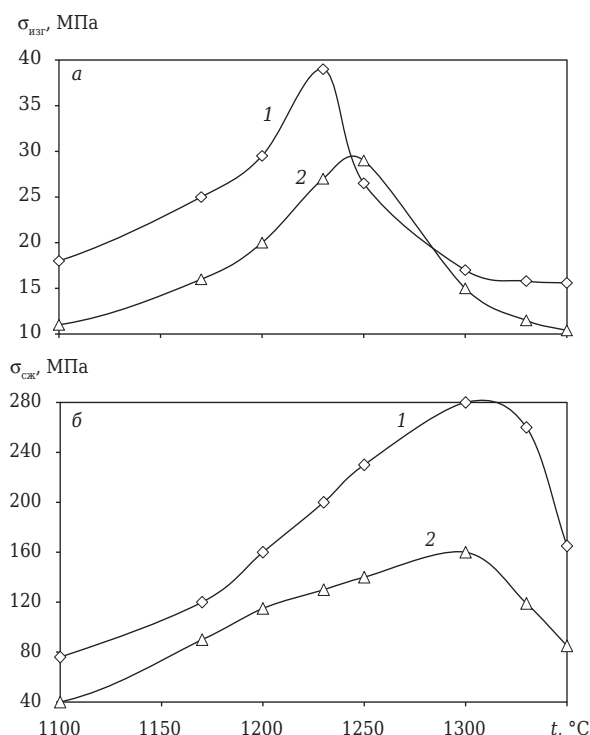


Рис. 2. Влияние температуры обжига t (выдержка 1 ч) на пределы прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ (а) и сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ (б) образцов на основе ВКВС (кривые 1) состава 1 (см. табл. 1) и образцов с зернистым наполнителем (кривые 2) состава 1 (см. табл. 2)

рактизуются $P_{\text{отк}} = 7,5 \%$, а обычные (без наполнителя) — $P_{\text{отк}} = 8,4 \%$ при $\rho_{\text{каж}} = 2,05 \text{ г/см}^3$.

Отмеченная особенность обусловлена процессом перехода аморфного по своей структуре плавленного кварца, характеризующегося истинной плотностью $2,20 \text{ г/см}^3$, в кристобалит плотностью $2,34 \text{ г/см}^3$ [3–6]. Процесс перехода высокотемпературного кристобалита в низкотемпературный, протекающий в области $200\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$, сопровождается увеличением плотности с $2,20$ до $2,34 \text{ г/см}^3$ и уменьшением объема примерно на 5% . Это приводит к заметному повышению пористости и определенной деструкции, сопровождаемой уменьшением прочности материала. Ввиду значительного влияния на процесс кристобалитизации фактора поверхности раздела фаз данный эффект в большей степени проявляется у материалов без зернистого наполнителя (кривые 1), что и объясняет отмеченную разницу в показателях $P_{\text{отк}}$ и $\rho_{\text{каж}}$ сопоставляемых материалов.

Ускоренная кристобалитизация образцов на основе ВКВС (кривые 1) обусловлена еще и тем обстоятельством, что содержание SiO_2 в них примерно на 1% ниже, чем в исходном плавленном кварце или зернистом наполнителе. Объясняется это наличием мелочащих тел высокоглиноземистого состава, содержащих не

только $75\text{--}80 \%$ Al_2O_3 , но и стеклофазу сложного состава. Эти примеси способствуют ускорению кристобалитизации [4, 5]. Частичная замена материала ВКВС на более чистый зернистый наполнитель замедляет протекание этого процесса за счет не только пониженного содержания примесей, но и менее развитой поверхности раздела фаз. Следует отметить, что процесс кристобалитизации кардинально влияет также на процесс спекания [3, 4, 7]. С учетом того что кинетика спекания кварцевой керамики зависит исключительно от соответствующих значений вязкости исходного плавленного кварца [4], значительный интерес представляют данные о влиянии на нее частичной кристобалитизации материала. Установлено, что вязкость кварцевого стекла с содержанием кристобалита $2, 9$ и 12% по сравнению с исходной увеличивается в $1,75, 6,7$ и $8,5$ раза соответственно [6]. Содержание кристобалита в материалах, обожженных при $1300\text{--}1350 \text{ }^\circ\text{C}$, равно или превышает приведенные в публикации [6]. С учетом максимальной огнеупорности кристобалита в ряду других модификаций SiO_2 [4, 5] реальное спекание содержащих его материалов возможно только при значительно более высоких температурах (например, в процессе службы огнеупоров).

Влияние температуры обжига на пределы прочности при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$ и сжатии $\sigma_{\text{сж}}$ исследуемых образцов показано на рис. 2. Из рис. 2 следует, что максимальное значение $\sigma_{\text{изг}}$ соответствует температурам обжига 1230 и $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ (38 и 29 МПа соответственно); при 1300 и $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ значения $\sigma_{\text{изг}}$ образцов резко снижаются. В отличие от проанализированной зависимости $\sigma_{\text{изг}}$ от t (см. рис. 2, а) максимальные значения $\sigma_{\text{сж}}$ (см. рис. 2, б) образцов соответствуют температуре обжига $1300 \text{ }^\circ\text{C}$. Если у образцов на основе ВКВС (кривая 1) $\sigma_{\text{сж}}$ достигает 280 МПа , то у образцов с зернистым наполнителем (кривая 2) он значительно ниже — 160 МПа . При этом относительное снижение показателей $\sigma_{\text{сж}}$ после обжига образцов при максимальной температуре — $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ заметнее, чем снижение показателей $\sigma_{\text{изг}}$ (см. рис. 2, а), и находится в пределах $55\text{--}60 \%$. Это обусловлено образованием и полиморфным превращением кристобалита, что вызывает дефектность структуры материалов. Анализ зависимостей, показанных на рис. 2, позволяет сделать вывод о том, что дефектность материалов, содержащих кристобалит, в большей степени проявляется на $\sigma_{\text{изг}}$. При испытаниях кристобалитсодержащих образцов на сжатие их дефектность (микротрещины, разрыв сплошности) на показателях прочности менее выражена, чем при изгибе. И поэтому если соотношение

$\sigma_{сж}/\sigma_{изг}$ образцов, обожженных при 1230 и 1250 °С, не содержащих кристобалит, составляет 5–7, то после 1300 °С (материал содержит кристобалит) оно достигает 9–10.

Для образцов, обожженных при повышенных температурах и поэтому содержащих кристобалит, характерен повышенный ТКЛР, обусловленный характерным превращением низкотемпературного (β) кристобалита в высокотемпературный (α) [4, с. 82]. На рис. 3 показаны температурные зависимости относительного линейного удлинения ΔL и ТКЛР для образцов исходного плавленного кварца и кварцевого огнеупора после обжига при 1300 °С. Видна существенная разница этих показателей. Если для исходного плавленного кварца характерны практически прямолинейные зависимости ΔL и α от t , то у обожженных при 1300 °С образцов (кривые 2) наблюдается рост этих показателей, особенно резкий до 240 °С.

Как следует из рис. 3, а ΔL керамики, содержащей примерно 8 % кристобалита (кривая 2), при 230 °С почти в 7 раз выше, чем у исходного плавленного кварца. При этом ТКЛР кристобалитсодержащей керамики при повышении температуры от 20 до 200 °С увеличивается с $0,5 \cdot 10^{-6}$ до $4,4 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ (см. рис. 3, б). При дальнейшем повышении температуры от 200 до 860 °С ТКЛР снижается более чем в 2 раза — до $1,9 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. У плавленного кварца в интервале 20–900 °С среднее значение ТКЛР составляет $0,5 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$ [3, с. 195]. Следует отметить, что в отличие от «классического» кристобалита с температурой фазового перехода 267 °С [4, с. 82] у недостаточно упорядоченного кристобалита, образующегося при обжиге, она снижается до 180–250 °С [8, с. 413]. Из рис. 3 следует, что для кварцевых огнеупоров, содержащих даже незначительное количество кристобалита (до 10 %), с точки зрения их термостойкости наиболее опасен интервал пониженных температур (до 250–300 °С). Между тем следует учитывать, что в случае предварительного медленного, даже низкотемпературного (до 300–400 °С), нагрева огнеупоров с относительно низким (до 5–8 %) содержанием кристобалита они могут быть вполне работоспособными. Однако в технической керамике, например в радиопрозрачных обтекателях высокоскоростных ракет [7–9], даже незначительное содержание кристобалита исключается. Следует учитывать, что в процессе длительной службы кварцевых сталеразливочных огнеупоров в зоне их контакта с металлом или шлаком происходит интенсивная кристаллизация материала и содержание кристобалита в них может достигать 80–90 % [7, 10], что и

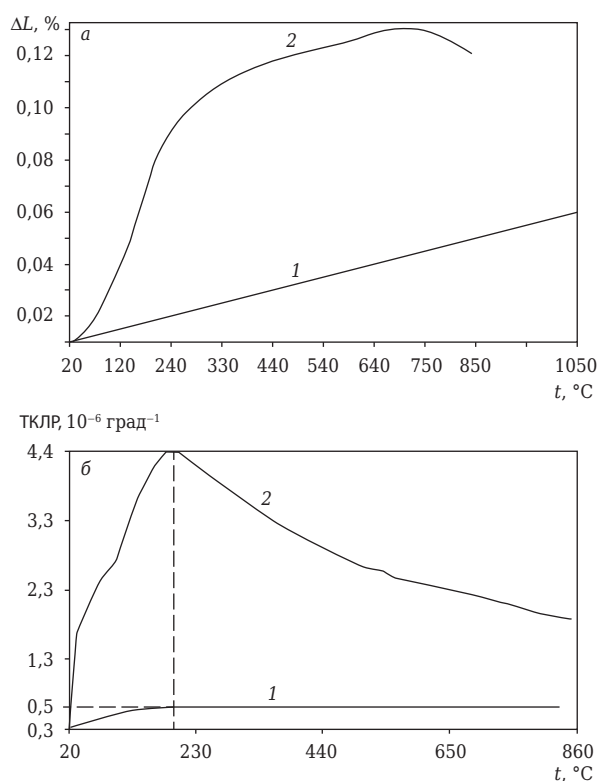


Рис. 3. Зависимости относительного линейного удлинения ΔL (а) и ТКЛР α (б) от t для образцов плавленного кварца (1) и кварцевого огнеупора после обжига при 1300 °С (2)

определяет высокие эксплуатационные характеристики кварцевых огнеупоров [5, 7].

На рис. 4 показаны зависимости Y_L , $\rho_{каж}$ и $P_{отк}$ от температуры обжига образцов на основе ВКВС состава 2 (см. табл. 1) и образцов со значительным (60 мас. %) содержанием зернистого заполнителя (0,063–1 мм) на основе ВКВС. Из рис. 4, а следует, что уже при температуре обжига 1200 °С отмечается двойная разница в показателях Y_L , достигая максимального значения (3,6 %) после 1300 °С. Это обусловлено не только значительным различием исходной пористости образцов, но и тем, что в образцах 2 объемное содержание безугадочного заполнителя составляет около 50 %. Таким же образом изменяются $P_{отк}$ и $\rho_{каж}$ (см. рис. 4, б, в). Уже после 1250 °С $P_{отк}$ образцов 1 оказывается ниже, чем у образцов 2, достигая минимума (5,9 %) после 1300 °С. Обжиг образцов при 1300 °С сопровождается их заметной кристобалитизацией. Об этом свидетельствует, в частности, существенный рост $\rho_{каж}$ образцов 1 до 2,10 г/см 3 при $P_{отк}$ 5,9 % (см. рис. 4, б, в). При этом значение истинной плотности находится на уровне 2,24 г/см 3 , что заметно (на 0,04 г/см 3) превышает этот показатель для плавленного кварца. С учетом влияния фактора дисперсности степень

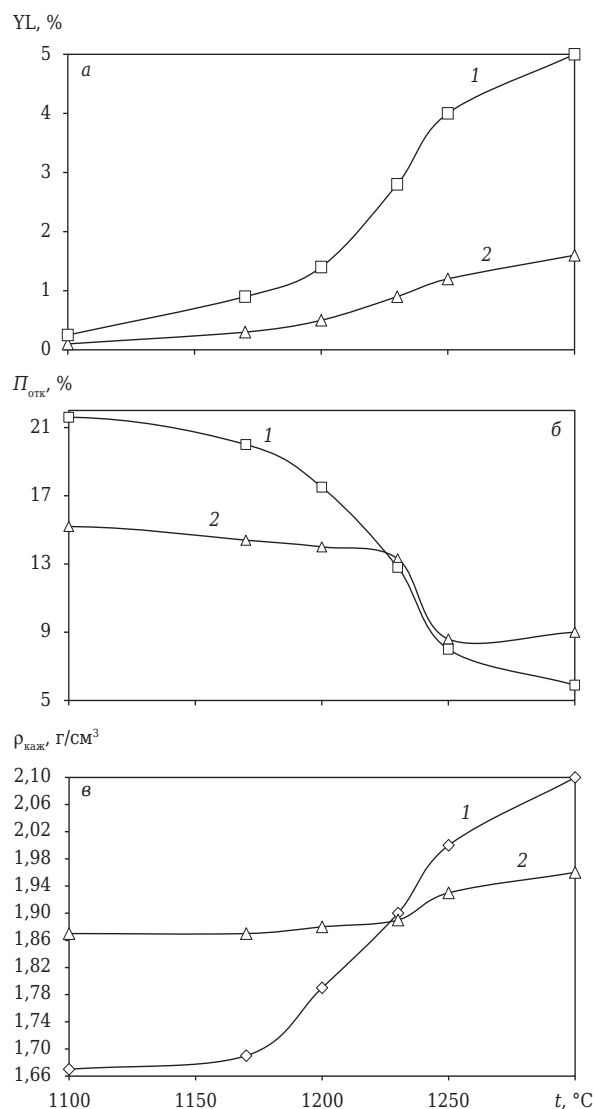


Рис. 4. Влияние t на YL (а), $\rho_{каж}$ (б) и $P_{отк}$ (в) образцов 1 на основе ВКВС состава 2 (см. табл. 1) и образцов 2 со значительным (60 мас. %) содержанием зернистого заполнителя на основе ВКВС

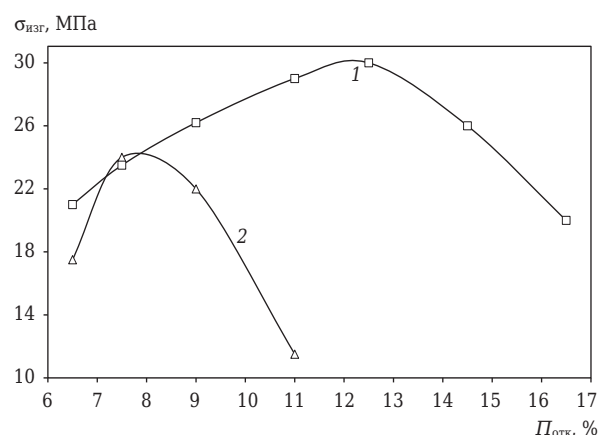


Рис. 5. Влияние $P_{отк}$ на $\sigma_{изг}$ образцов состава 3 (см. табл. 1 и 2) на основе смешанной суспензии (кривая 1) и образцов с зернистым заполнителем (кривая 2)

кристобалитизации образцов 2 значительно меньше ввиду того, что около половины их объема занимает крупнозернистый заполнитель, содержащий существенно меньше «технологических» (вносимых при получении суспензии) примесей. Как и в случае, рассмотренном на рис. 2, показатели $\sigma_{изг}$ и $\sigma_{сж}$ образцов на основе исходной ВКВС существенно выше, чем у образцов с зернистым заполнителем.

Смешанная суспензия состава 3 (см. табл. 1) состоит из 45 % исходной высокоплотной ВКВС (состава 1) и 55 % слива (состава 2). Поэтому и данные по анализируемым характеристикам образцов на ее основе получаются усредненными по сравнению с данными на рис. 1, 2 и 4. Это же относится и к свойствам образцов с содержанием 45 % зернистого заполнителя. На рис. 5 показана зависимость $\sigma_{изг}$ образцов рассматриваемой пары от их пористости, уровень которой зависит от соответствующей температуры обжига — максимальные значения $P_{отк}$ получаются при 1100 °С, а минимальные — при 1250 °С. Из рис. 5 следует, что максимальные значения $\sigma_{изг}$ для кривых 1 и 2 соответствуют $P_{отк}$ 12,5 и 7,5 % соответственно. Снижение $P_{отк}$ образцов до 6,5 % достигается при режимах обжига, сопровождающихся заметной кристобалитизацией материала, а соответственно, и снижением $\sigma_{изг}$ примерно на 30 %. Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 5 следует, что при $P_{отк}$ = 11 % значения $\sigma_{изг}$ материалов различаются в 2,5 раза, а при $P_{отк}$ = 7,5 % практически совпадают. Эта особенность обусловлена существенными различиями исходных значений пористости образцов. Общей их особенностью является тот факт, что максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при доле спеченных пор $\Delta P_k = 0,3$. С учетом различной исходной пористости образцов этому значению относительной степени спекания ($\Delta P_k = 0,3$) соответствует снижение пористости на 5,1 и 3,3 % (кривые 1 и 2 соответственно).

Как следует из рис. 6, максимальные показатели механической прочности среди изученных формовочных систем были достигнуты на высокоплотной ВКВС повышенной дисперсности, охарактеризованной в табл. 1 (состав 4). В отличие от рассмотренных на рис. 1, 2 и 4 режимов в данном случае продолжительность изотермической выдержки образцов в интервале 1100–1300 °С составляла 30 мин. Однако вследствие повышенного содержания высокодисперсных частиц (27 % < 2 мкм) у этих образцов (см. рис. 6, кривая 1) в отличие от образцов на основе аналогичной по плотности ВКВС (см. рис. 1) при всех температурах обжига несмотря на двукратное уменьшение

выдержки отмечаются повышенные значения Y_L . Весьма заметной она становится уже после обжига при 1100 °С, достигая максимума (2,1 %) после 1300 °С. Пропорционально росту Y_L уменьшается $P_{отк}$ образцов (кривая 2), $\sigma_{изг}$ (кривая 3) достигает максимального значения (48 МПа) после обжига при 1270 °С при $P_{отк}$ 7,5 %. При повышении температуры обжига до 1300 °С $P_{отк}$ уменьшается до 6,6 %, однако $\sigma_{изг}$ при этом также заметно снижается, что свидетельствует о начальной стадии кристобалитизации материала.

О спекании и кристобалитизации керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла повышенной чистоты

Все рассмотренные исследования по спеканию образцов были проведены с использованием ВКВС плавленного кварца, полученных по заводской технологии, принятой в производстве кварцевых огнеупоров в ОАО «Динур» [4, 7]. Как было отмечено в вводной статье, по сравнению с технологией технической керамики [5] технология производства кварцевых огнеупоров связана с наработкой определенного дополнительного (по сравнению с исходным материалом) содержания примесей, определяющих пониженную устойчивость материала к кристаллизации. В отличие от этих исследований в работе [3] по аналогии с закономерностями получения кварцевой керамики на основе прозрачного кварцевого стекла была изучена возможность получения плотноспеченной кварцевой керамики из непрозрачного кварцевого стекла. При этом для получения исходных суспензий применяли обычную для технической кварцевой керамики «высокочистую» технологию, исключающую возможность технологического загрязнения материала. Благодаря этому содержание SiO_2 в отливках (99,5–99,6 %) было такое же, как у исходного плавленного кварца. В качестве исходного материала использовали кварцевый брус, применяемый обычно для футеровки ванн печей. По данным рентгеноструктурного анализа, его периферийные участки содержали недоплавленный кристаллический SiO_2 в виде корки. При этом содержание кристобалита в корке бруса составляло около 20, а кварца около 5 %. Материал подвергали дроблению и непосредственному мокрому помолу для получения суспензий плотностью 1,89 г/см³ с содержанием частиц размерами более 50 мкм 12 %.

Образцы двух типов формовали шликерным литьем из стабилизированных суспензий, полученных одностадийным мокрым помолом предварительно дробленного кварцевого бруса. В первом случае его дробили без удаления

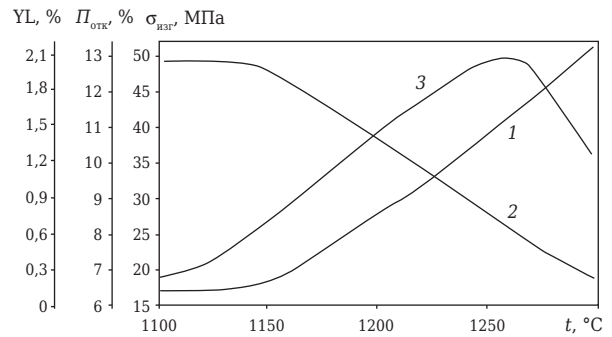


Рис. 6. Влияние t (выдержка 30 мин) на Y_L (1), $P_{отк}$ (2) и $\sigma_{изг}$ (3) образцов на основе ВКВС повышенной дисперсности состава 4 (см. табл. 1)

корки, вследствие чего содержание кристаллического SiO_2 в материале составляло около 2 %, во втором — с удалением корки. Полученные отливки двух типов, характеризовавшиеся сопоставимой исходной пористостью (12,5–13,0 %), подвергались изотермическому спеканию (выдержка 1 ч) в интервале 1100–1350 °С. Из рис. 7 следует существенная разница в поведении образцов при спекании. Если полное спекание образцов без SiO_2 осуществляется при сравнительно низких температурах, то в образцах с SiO_2 даже при температуре обжига 1350 °С $P_{отк}$ составляет 7 %. Это обусловлено тем, что образовавшийся в больших количествах кристобалит тормозит процесс спекания и разрыхляет материал при переходе α - в β -кристобалит. Этим же объясняется и снижение прочности материала. Наличие максимума $\sigma_{изг}$ образцов с SiO_2 (см. рис. 7, кривая 1) объясняется идущими одновременно процессами уплотнения и кристаллизации, первый из которых вызывает рост прочности, а второй — ее уменьшение. При спекании образцов без SiO_2 (см. рис. 7, кривая 2) заметное образование кристобалита начинается при 1300 °С, а максимальные значения $\sigma_{изг}$ достигаются при 1250 °С и в дальнейшем не изменяются, несмотря на уплотнение образцов.

Из сопоставления кривых 1 и 2 рис. 7, а следует, что у двух видов образцов при аналогичных температурах обжига отмечается существенная разница показателей $P_{отк}$. И если при температурах обжига до 1200 °С она незначительна (до 2 %), то при повышении температуры до 1300–1350 °С $P_{отк}$ увеличивается до 7 %. Это обусловлено резким увеличением содержания кристобалита в материале в отмеченном интервале температур обжига. Материал, содержащий кристобалит, спекается при значительно более высоких температурах. Рассмотренная закономерность может объяснить тот факт, что сталеразливочные огнеупоры

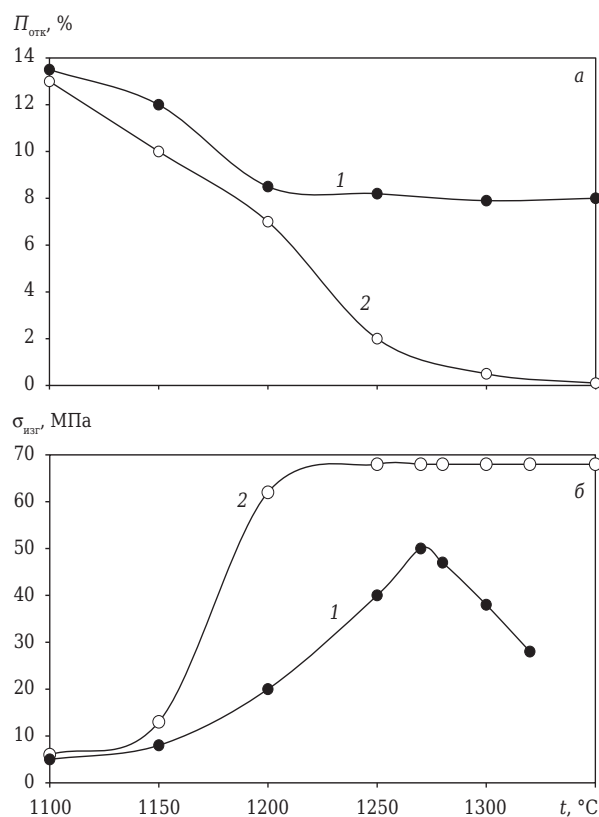


Рис. 7. Зависимости $P_{отк}$ (а) и $\sigma_{изг}$ (б) от t кварцевой керамики на основе непрозрачного кварцевого стекла, содержащего кристаллические включения SiO_2 (1) и без них (2)

даже при разливке стали ($\sim 1540^\circ C$) не спекаются до высокоплотного состояния. Следует отметить также, что максимальное значение $\sigma_{изг}$ (см. рис. 7, б, кривая 1) достигается после обжига при температуре около $1250^\circ C$. Кардинальное отличие поведения при спекании материалов, полученных из «чистого» (без содержания кристаллических включений) SiO_2 , следует из анализа кривых 2 рис. 7, б. В этом случае после обжига при $1300^\circ C$ достигается высокоплотное состояние материала, а значения $\sigma_{изг}$ увеличиваются до 68 МПа — так же, как в высокоплотной кварцевой керамике, получаемой с использованием прозрачного кварцевого стекла [1, 4, 7].

Рассмотренную выше существенную разницу в поведении при спекании двух материалов с различной предрасположенностью к кристобалитизации можно объяснить, исходя из реологического аспекта механизма спекания. Известно, что присутствие в кварцевом стекле даже незначительного содержания кристобалита приводит к существенному росту его вязкости [6]. Между тем, как это будет показано в настоящей статье, вязкость кварцевого стекла является основным фактором, определяющим кинетику спекания кварцевой керамики. Максимальная разница при этом достигается после обжига при $1200^\circ C$.

Рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что техническая кварцевая керамика при использовании «высокоочищенной» технологии может быть получена и на основе непрозрачного кварцевого стекла (плавленого кварца) с содержанием SiO_2 не менее 99,4 %. Применение менее «чистой» технологии, принятой в производстве кварцевых огнеупоров [4] и приводящей к росту содержания нежелательных примесей (0,5–1,0 %), приводит к заметному росту кристаллизационной способности материала [4, 5]. Однако с технико-экономической точки зрения эффективность такой технологии вполне оправдана [4, 5].

О некоторых аспектах теории спекания

Применительно к спеканию материалов, сформированных из аморфных (стеклообразных) порошков и не кристаллизующихся в процессе спекания, общепризнанным является механизм вязкого течения, который в середине 40-х годов прошлого века впервые был сформулирован известным советским физиком Я. И. Френкелем [11]. Согласно развитой им молекулярно-кинетической теории твердых и жидких тел, причиной спекания и его движущей силой является избыточная поверхностная энергия Гиббса. Основное же условие осуществления процесса состоит в способности твердых тел течь при высоких температурах подобно очень вязким жидкостям. Исходя из анализа дальнейшего развития теоретических исследований в области спекания, можно констатировать, что Френкелем впервые обоснован и осуществлен *реологический подход* к этому процессу. Такой подход в последующие годы получил значительное развитие [4, 11–14]. В соответствии с реологическим подходом основным направлением феноменологической теории спекания является описание процесса как объемной деформации пористого тела вследствие вязкого течения вещества под действием капиллярных сил.

В последние годы предприняты попытки связать физический и феноменологический подходы в описании спекания, оценивая параметры феноменологического уравнения на основе физико-химических свойств спекающегося вещества. В работе [13] при спекании прессовок из стекла, характеризуемого практически моодисперсным составом (8–12 мкм), был подтвержден механизм вязкого течения при спекании в изотермических условиях. Характерно, что в этом исследовании на стадиях сфероидизации и сжатия пор при расчете усадки и уплотнения тела для учета повышения вязкости системы из-за

наличия включений второй фазы — пор было использовано уравнение Пивинского [4]. Следует отметить, что последнее применяют обычно для описания концентрационной зависимости вязкости ВКВС [15, 16].

Между тем следует отметить, что рассматриваемая теория вязкого течения носит общий характер и оставляет в стороне ряд весьма важных с практической и технологической точек зрения обстоятельств. Прежде всего, спекаемый полуфабрикат, получаемый на основе ВКВС плавленного кварца, характеризуется исключительной полидисперсностью: размер частиц различается на 4–5 порядков — от нескольких нанометров (растворимый SiO_2) до 0,5–1,0 мм (зернистые фракции). Полуфабрикат, полученный из полидисперсных формовочных систем, характеризуется и широким спектром размеров пор. При этом диаметр последних колеблется в пределах 3–4 десятичных порядков [4].

Однако применительно к спеканию рассматриваемых материалов из этой теории следует фундаментальное положение — основополагающим кинетическим фактором процесса спекания является вязкость кварцевого стекла. Исходя из этого положения и основываясь на реологическом подходе к спеканию, в работе [4, с. 523] предпринята попытка дать количественную оценку влияния фактора вязкости кварцевого стекла на спекание кварцевой керамики. Многочисленными исследованиями установлено, что вязкость стеклообразного кремнезема сильно зависит от вида и чистоты исходных материалов, технологических особенностей получения и может изменяться в очень широких пределах [4, 6, 17, 18]. В соответствии с этим отмечается и существенная разница в кинетике и особенностях процесса спекания кварцевой керамики, полученной на основе различных разновидностей кварцевого стекла [4].

На рис. 8 показаны обобщающие данные температурной зависимости вязкости прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла, установленной различными исследованиями. Разница в показателях вязкости при равной температуре достигает десятичного порядка. Из рис. 8 следует, что повышение температуры на 100 °C сопровождается примерно 10-кратным снижением вязкости. Вязкость η стеклообразного SiO_2 в широком интервале (1200–2480 °C) описывается несложной зависимостью

$$\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{E_\eta}{RT}\right),$$

где η_0 — постоянная; E_η — энергия активации вязкого течения; R — газовая постоянная; T — температура.

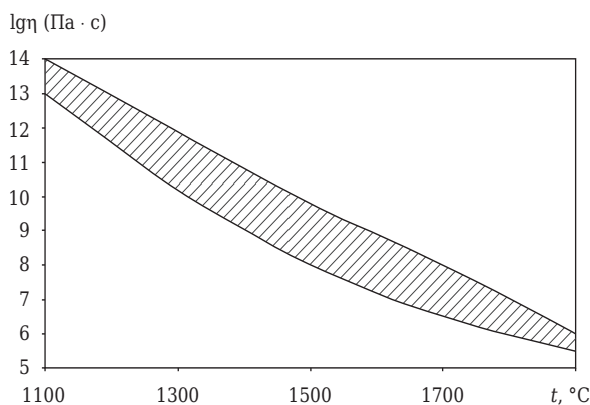


Рис. 8. Область значений вязкости η различных видов прозрачного и непрозрачного кварцевого стекла в зависимости от температуры t

Из литературных данных, обобщенных в публикации [4], известно, что в зависимости от вида исходного стекла и технологии плавки значения E_η кварцевого стекла колеблются в пределах 560–650 кДж/моль. Как показано при изучении спекания высокоплотных отливок кварцевой керамики, показатель E_η составляет 602 кДж/моль [14], т. е. он находится в интервале, указанном выше для значений энергии активации вязкого течения кварцевого стекла.

С учетом предположения, что механизм спекания кварцевой керамики в наибольшей степени определяется вязким течением, в публикации [4, с. 525] сопоставлена кинетика ее спекания с уровнем температурной зависимости вязкости кварцевого стекла. Для сопоставительного анализа при этом использованы результаты как исследований [19], так и других, приведенных в публикации [4]. В этих исследованиях изучали кинетику спекания в газопламенной печи высокоплотных отливок кварцевой керамики с исходной пористостью 12,7%. Отливки предварительно нагревали в муфельной печи до 500 °C, а затем переносили в газопламенную печь, разогретую на конечную (заданную) температуру. При этом спекание образцов осуществляли в интервале 1100–1560 °C с продолжительностью изотермической выдержки от 5 до 60 мин. В принятых режимах обжига исключался неизотермический участок спекания, который, как это было показано в предыдущих статьях [1, 2], вносит значительный вклад в уплотнение материала.

Из рис. 9 следует, что в изученном интервале температуры спекания в зависимости от уровня последней отмечается многократная разница в продолжительности процесса, требуемой для достижения нулевой пористости. Для сравнения анализируемого интервала температур спекания и вязкости кварцево-

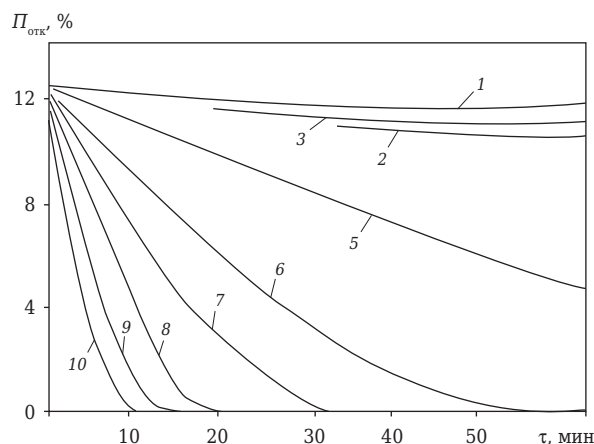


Рис. 9. Влияние продолжительности τ изотермического спекания на $P_{отк}$ при различных температурах, °С: 1 — 1100; 2 — 1150; 3 — 1200; 5 — 1300; 6 — 1350; 7 — 1400; 8 — 1450; 9 — 1500; 10 — 1560

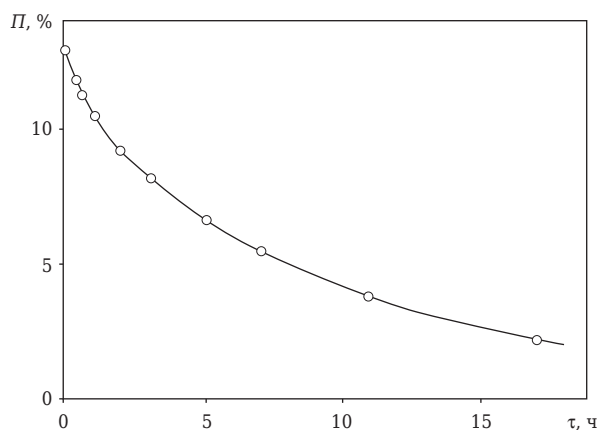


Рис. 10. Зависимость пористости P от продолжительности τ изотермического спекания при 1230 °С отливок на основе прозрачного кварцевого стекла

го стекла (см. рис. 8) за параметр τ примем продолжительность спекания, требуемую для достижения пористости керамики 6 % (т. е. ~50 % объема спеченных пор). Из данных по изотермическому спеканию аналогичных по дисперсности и пористости отливок (рис. 10) следует, что при температуре изотермического спекания 1230 °С значение пористости керамики 6 % достигается при $\tau = 5$ ч.

Аналогичное значение пористости при температурах спекания 1300, 1350, 1400, 1450, 1500 и 1560 °С достигается через 50, 23, 15, 9, 4 и 3 мин соответственно. Таким образом,

Библиографический список

1. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 4. Изучение кинетики изотермического и неизотермического спекания / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 4. — С. 20–28.

при повышении температуры изотермического спекания на 330 °С (с 1230 до 1560 °С) τ уменьшается с 300 до 3 мин, т. е. в 100 раз, при повышении температуры на 200 °С (с 1300 до 1500 °С) τ уменьшается в 10–12 раз (с 50 до 4–5 мин). Ориентировочные значения вязкости для различных видов кварцевого стекла в проанализированных интервалах температур по данным рис. 8 изменяются на 2 и 3 десятичных порядка соответственно.

Из изложенного очевиден вывод о том, что 10-кратное (в области 1300–1500 °С) и 100-кратное повышение скорости спекания (в области 1230–1560 °С) соответствует примерно 100-кратному и 1000-кратному понижению вязкости кварцевого стекла. Совершенно очевидно, что изменение характеристик спекаемого материала (пористость, дисперсность и др.) может в значительной степени определять фактор τ — продолжительность изотермического спекания для достижения заданной пористости. Однако ясно, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания материалов на основе плавленного кварца, является вязкость исходного материала в соответствующем интервале температур. В случае кристобалитизации спекаемого материала, сопровождающейся повышением его вязкости, возможно нарушение рассмотренной взаимосвязи.

Таким образом, изучено влияние температуры обжига на показатели усадки, пористости, плотности и прочности образцов на основе суспензий плавленного кварца, а также с зернистым наполнителем на их основе. Для образцов различных составов их оптимальные свойства достигаются после обжига в интервале 1220–1250 °С с выдержкой 1 ч. При повышении температуры обжига отмечается кристобалитизация материала, сопровождаемая снижением прочности и увеличением ТКЛР в области температур фазового перехода низкотемпературного кристобалита в высокотемпературный. Установлено, что фундаментальным фактором, определяющим кинетику спекания материалов на основе плавленного кварца, является вязкость исходного материала в интервале температур спекания.

(Продолжение следует)

2. Пивинский, Ю. Е. Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 5. Влияние спекания на пористость и прочность материалов / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 47–55.

3. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика / Ю. Е. Пивинский, А. Г. Ромашин. — М. : Металлургия, 1974. — 264 с.

4. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. Т. I. Теоретические основы и технологические процессы / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 672 с.

5. **Пивинский, Ю. Е.** Исследования в области получения материалов на основе ВКВС плавленного кварца. Часть 1. Сопоставительная оценка и отличительные особенности технологий кварцевой керамики и огнеупоров / Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин // Новые огнеупоры. — 2014. — № 7. — С. 33–40.

Pivinskii, Yu. E. Research in the area of preparing materials based on fused quartz HCBS. Part 1. Comparative evaluation and distinguishing features of quarts ceramic and refractory technology / Yu. E. Pivinskii, P. V. Dyakin // Refractories and Industrial Ceramics. — 2014. — Vol. 58, № 4. — P. 311–317.

6. **Ботвинкин, О. К.** Кварцевое стекло / О. К. Ботвинкин, А. И. Запорожский. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.

7. **Пивинский, Ю. Е.** Кварцевая керамика и огнеупоры. В 2 т. Т. II. Материалы, их свойства и области применения / Ю. Е. Пивинский, Е. И. Суздальцев ; под ред. Ю. Е. Пивинского. — М. : Теплоэнергетик, 2008. — 464 с.

8. **Пивинский, Ю. Е.** Реология дисперсных систем, ВКВС и керамобетоны. Элементы нанотехнологий в силикатном материаловедении : избр. тр. Т. 3 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Политехника, 2012. — 682 с.

9. **Суздальцев, Е. И.** Керамические радиопрозрачные материалы: вчера, сегодня, завтра / Е. И. Суздальцев // Новые огнеупоры. — 2014. — № 10. — С. 5–18.

10. **Пивинский, Ю. Е.** Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров : избр. тр. Т. 1 / Ю. Е. Пивинский. — СПб. : Стройиздат СПб., 2003. — 544 с.

11. **Френкель, Я. И.** Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. — Л. : Наука, 1975. — 592 с.

12. **Скороход, В. В.** Реологические основы теории спекания / В. В. Скороход. — Киев : Наукова думка, 1972. — 149 с.

13. **Мосин, Ю. М.** Пространственная модель для расчета продолжительности спекания по механизму вязкого течения / Ю. М. Мосин, С. А. Першинов // Стекло и керамика. — 2005. — № 5. — С. 19–24.

14. **Соломин, Н. В.** Исследования кинетики спекания стеклообразной двуокиси кремния / Н. В. Соломин, Г. М. Томилов // Неорганические материалы. — 1977. — Т. 13, № 1. — С. 117–119.

15. **Пивинский, Ю. Е.** О фазовых соотношениях, важнейших технологических свойствах и классификации керамических и других вяжущих систем / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1982. — № 6. — С. 49–60.

Pivinskii, Yu. E. Phase relationships, important working properties, and classification of ceramic and other bonding systems / Yu. E. Pivinskii. // Refractories. — 1982. — Vol. 23, № 5. — P. 309–322.

16. **Пивинский, Ю. Е.** Высококонцентрированные керамические вяжущие суспензии. Стабилизация, реологические свойства и принцип реотехнологического соответствия / Ю. Е. Пивинский // Огнеупоры. — 1988. — № 6. — С. 6–13.

Pivinskii, Yu. E. Highly concentrated ceramic binder suspensions, stabilization, rheological properties, and the principle of reotechnological correspondence / Yu. E. Pivinskii // Refractories. — 1988. — Vol. 29, № 5. — P. 335–342.

17. **Прянишников, В. П.** Система кремнезема / В. П. Прянишников. — М. : Стройиздат, 1965. — 260 с.

18. **Леко, В. К.** Свойства кварцевого стекла / В. К. Леко, О. В. Мазурин. — Л. : Наука, 1985. — 166 с.

19. **Горобец, Ф. Т.** Исследование спекания кварцевой керамики в газовой печи / Ф. Т. Горобец, Р. В. Браиловская // Огнеупоры. — 1972. — № 5. — С. 36–39. ■

Получено 30.01.15
© Ю. Е. Пивинский, П. В. Дякин,
2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



The 11th

PACRIM 11 Pacific Rim Conference of Ceramic Societies

August 30 ~ September 4, 2015 / ICC Jeju, Jeju, Korea

11-я Международная Азиатско-Тихоокеанская конференция по керамике

30 августа – 4 сентября 2015 г.

о. Чеджу, Корея

www.pacrim11.org

Д. х. н. В. С. Бакунов¹, д. т. н. Е. С. Лукин² (✉), к. т. н. Э. П. Сысоев³

¹ ФГБОУ ВПО «Объединенный институт высоких температур РАН», Москва, Россия

² ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

³ ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени А. Г. и Н. Г. Столетовых», г. Владимир, Россия

УДК 666.3.017:620.173.251

ДЛИТЕЛЬНАЯ ПРОЧНОСТЬ ПЛОТНОЙ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ДО 1600 °С

Приведены экспериментальные данные по определению длительной прочности (время и деформация до разрушения) плотноспеченной оксидной керамики при четырехточечном изгибе в интервале 1400–1550 °С (несколько выше температуры хрупко-пластического перехода) и при нагрузках до 60 МПа (близких к пределу прочности). Показано, что элементарным механизмом деформации во всем диапазоне пластического поведения образцов является диффузионно-вязкое течение с его разновидностями — диффузионным перемещением дислокаций и границ кристаллов. Полученные данные согласуются с предположением о том, что для перехода от хрупкого разрушения керамики к пластическому в ней необходимо возникновение некоторой критической концентрации вакансий. Независимо от размера кристаллов керамики и условий испытаний произведение скорости установившейся ползучести и времени до разрушения постоянно, причем константой является деформация до разрушения.

Ключевые слова: плотноспеченная керамика, периклаз, алюмомагнезиевая шпинель, корунд, длительная прочность, ползучесть, время до разрушения, деформация перед разрушением.

ВВЕДЕНИЕ

Под длительной прочностью обычно понимают время τ_r , которое выдерживает материал до разрушения под действием постоянной механической нагрузки при испытаниях на ползучесть [1]. Важной характеристикой процесса является также деформация перед разрушением ϵ_r , с точки зрения некоторых авторов, деформация является сигналом, свидетельствующим о предстоящем разрушении. Предполагается, что процессы, ответственные за деформацию и разрушение материалов при ползучести, взаимосвязаны. В противном случае невозможно было бы объяснить образование зародышевых трещин и их распространение при напряжениях, много меньших теоретической прочности материалов. Экспериментально установлено, что τ_r металлов и сплавов обратно пропорционально их скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}_y$, т. е. $\tau_r \dot{\epsilon}_y = \text{const}$ [1].

Предложено большое количество эмпирических и теоретических уравнений длительной прочности металлов, связывающих основной критерий — время до разрушения

с величиной приложенного напряжения σ и с температурой T [1]. Однако они описывают результаты измерений только в ограниченных областях изменения переменных; в широких интервалах обычно получают зависимости с перегибами. На практике для аппроксимации экспериментальных данных наиболее часто используют степенные функции напряжения и экспоненциальные — температуры: $\tau_r = A\sigma^m$ и $\tau_r = B \cdot \exp(bT)$, где A , m , B , b — эмпирические коэффициенты. Кроме указанных, предлагаются так называемые параметрические зависимости: $\tau_r = f(\sigma, T)$. При $\sigma = \text{const}$ они превращаются в температурные, а при $T = \text{const}$ — в силовые. Однако их применимость также ограничена.

Поликристаллическая керамика при воздействии механической нагрузки в области до 1200–1300 °С ведет себя как хрупкий материал и разрушается после небольшой упругой деформации. При более высоких температурах испытаний перед разрушением керамика показывает некоторую, хотя и небольшую по величине по сравнению с металлами и сплавами, пластическую деформацию (деформацию течения). Как известно, упругая деформация связана с небольшими смещениями атомов (ионов) со своих стационарных мест, а пластическая — с их перемещением. Такая реакция керамики на внешнее механическое воздействие об-



Е. С. Лукин

E-mail: lukin.1938@mail.ru

условлена специфическими особенностями химической связи ионно-ковалентного типа в соответствующих соединениях. Большая величина и направленность связей между анионами и катионами обуславливают малую подвижность элементов кристаллической решетки. Затем из двух и более видов ионов, различающихся по химической природе, по радиусам, а также по величине и знаку зарядов, образуются элементарные ячейки значительных размеров, состоящие из двух и более подрешеток, что также тормозит перемещение ионов по решетке. Кроме того, сложна и микроструктура керамики — это (кроме специальных случаев) поликристаллические твердые тела, состоящие из нескольких фаз, включая стеклофазу и поры. Такое строение усиливает инертность, устойчивость к внешним воздействиям, присущую твердому состоянию, в случае керамики вплоть до предплавления температур [2].

По существующим представлениям температура хрупко-пластического перехода в значительной мере определяется кристаллохимическими особенностями материалов, а также их структурой. Обычно этот переход трактуют как фазовое превращение [3], которое сопровождается значительным изменением концентрации вакансий. При этом предполагается, что для макроскопической пластичности хрупких материалов необходимо обеспечить термодинамические условия формирования в них некоторой критической плотности точечных дефектов.

Как известно, пластическая деформация твердых тел обусловлена двумя процессами: скольжением по кристаллографическим плоскостям (сдвиг, поворот) и пластическим или вязким (в том числе диффузионно-вязким) течением. В поликристаллических керамических материалах вследствие сложности строения элементарных ячеек процессы скольжения заторможены и пластическая деформация обычно осуществляется благодаря диффузии точечных дефектов [4]. Наблюдаемое перемещение

дислокаций, границ и т. п. также осуществляется по вакансионно. В случае присутствия непрерывно распределенной аморфной стеклофазы (или жидкой фазы) в сложных по составу огнеупорах наблюдается вязкое течение [5].

В публикациях [4, 5] приведены результаты систематических исследований ползучести поликристаллической керамики на основе оксидов металлов. Показано, что выше 1600 °С при небольших нагрузках основным механизмом деформации является диффузия атомов (ионов) по вакантным узлам кристаллической решетки (или междоузлиям) с его разновидностями — по вакансионным перемещением дислокаций и границ кристаллов. Отмечены также основные особенности поведения образцов: наблюдается практически только стационарная ползучесть (т. е. с постоянной скоростью); с ростом напряжения скорость процесса увеличивается по степенному закону, причем показатель степени n имеет величину около 1 или несколько выше (это соответствует вязкому течению); при повышении температуры скорость ползучести растет по экспоненте, причем энергия активации процесса близка к энергии активации самодиффузии. Исключения из приведенных закономерностей имели место лишь при изменениях структуры материалов в ходе проведения испытаний.

Цель работы — экспериментальное изучение особенностей деформации и разрушения поликристаллической оксидной керамики при действии постоянной механической нагрузки несколько выше той области температур, в которой наблюдается хрупко-пластический переход. Испытывали материалы на основе периклаза, алюмомагнезиальной шпинели и корунда, которые довольно часто используют в узлах агрегатов техники высоких температур. Каждый вид керамики был представлен двумя модификациями, различающимися преобладающими размерами кристаллов: периклаз — 12 и 25 мкм, шпинель — 10 и 25 мкм, корунд — 12 и 35 мкм (по данным оптической микроско-

Некоторые характеристики опытных образцов

Индекс массы	Вид керамики	Преобладающий размер кристаллов, мкм	Кажущаяся плотность, г/см ³	Истинная пористость, %	Предел прочности при изгибе, МПа, при температуре, °С				
					20	1400	1450	1500	1550
П-12	MgO	12	3,47	3,0	120	65	52	45	40
П-25	MgO	25	3,50	2,2	105	60	73	62	55
ШП-10	MgAl ₂ O ₄	10	3,49	2,5	150	35	22	18	15
ШП-25	MgAl ₂ O ₄	25	3,50	2,2	120	30	20	15	13
К-15	Al ₂ O ₃	15	3,90	2,5	150	70	56	52	50
К-35	Al ₂ O ₃	35	3,90	2,5	125	60	54	51	42

пии). Характеристики образцов приведены в таблице. Выбор указанных объектов позволяет установить общие закономерности процесса деформации при разрушении, а также оценить влияние кристаллографических особенностей керамики на его протекание (периклаз и шпинель кристаллизуются в кубической решетке, корунд — в гексагональной). Несмотря на существенную разницу в температурах плавления (периклаз 3100 К, шпинель 2400 К, корунд 2320 К), по скорости ползучести они различаются не столь существенно. При этом наимень-

шие значения отмечены для корунда, затем следуют периклаз и шпинель [5].

Эксперименты проводили при четырехточечном изгибе в воздушной среде при 1400, 1450, 1500 и 1550 °С; прилагаемое напряжение составляло до 60 МПа. При этом нагрузку подбирали таким образом, чтобы время до разрушения не превышало 100 ч. Всего было разрушено более 500 образцов — по 5 параллельных для каждой температуры и нагрузки.

КРИВЫЕ ДЕФОРМАЦИИ

При испытаниях были получены кривые деформации до разрушения, которые включали в общем случае все три стадии ползучести — неустановившуюся, установившуюся и ускоренную. На рис. 1 показаны типичные результаты измерений деформации ε образцов во времени τ ; в качестве примера выбрана периклазовая керамика с преобладающим размером кристаллов 25 мкм (П-25, см. таблицу). Видно, что практически всегда разрушение наступает на установившемся этапе ползучести.

Особенностью поведения, общей для всех изученных материалов, является индивидуальный характер процессов деформирования каждого конкретного образца. Вне зависимости от температуры и нагрузки при испытаниях все они показывают наличие стационарной ползучести, однако неустановившийся и ускоренный периоды могут отсутствовать. При этом последнюю стадию наблюдали лишь в единичных случаях, в то время как первую значительно чаще — до 50 % определений. Такой характер деформации, на наш взгляд, определяется тем обстоятельством, что керамические материалы изготавливают путем высокотемпературного обжига порошковых заготовок. При этом в них возникает высокая концентрация термически активированных дефектов кристаллической решетки, которые могут частично закаливаться в ходе охлаждения в сложных температурных условиях печного пространства. Поэтому в начальный период испытаний к деформации течения добавляется деформация, связанная с аннигиляцией закаленных неравновесных дефектов. Последняя фиксируется в виде неустановившейся ползучести лишь при температурах, близких к температуре хрупкопластического (вязкого) перехода. При повышении температуры испытаний аннигиляция неравновесных дефектов происходит до процедуры испытаний в процессе нагревания без нагрузки.

В опытах на металлах [6] при диффузионной ползучести также наблюдали неустановив-

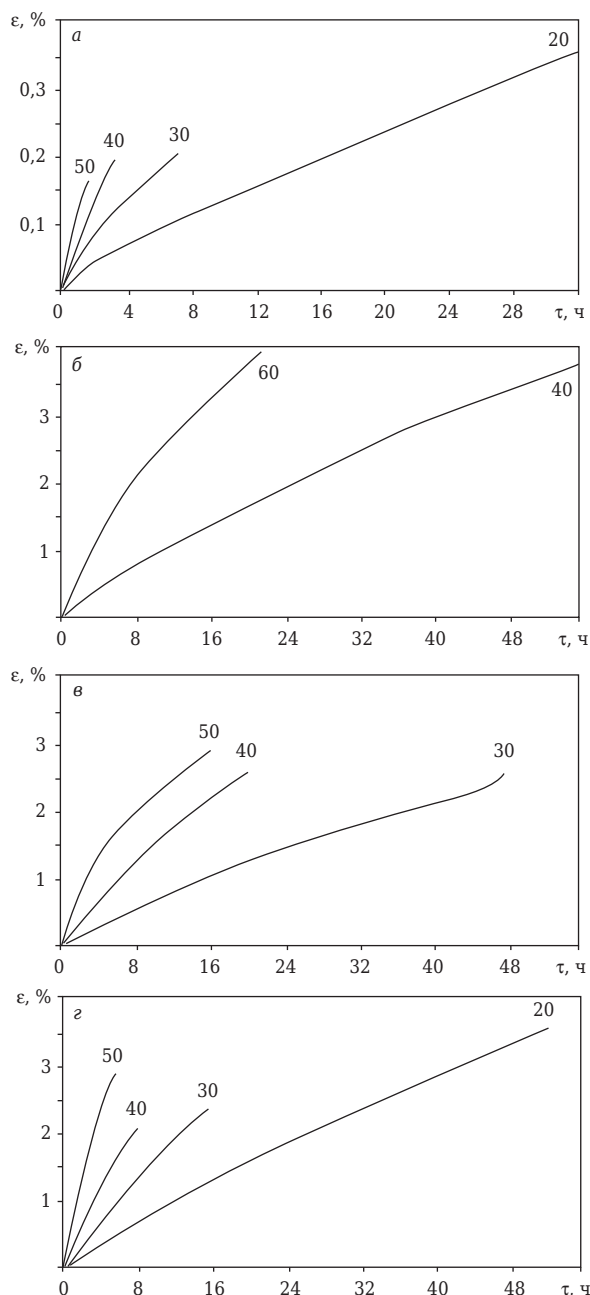


Рис. 1. Кривые ползучести образцов периклаза П-25 (см. таблицу) соответственно при 1400, 1450, 1500, 1550 °С (а–г); цифры на кривых — нагрузка, МПа

шийся этап. Исследователи связывают это явление с присутствием в образцах разного рода неравновесных дефектов, которые вносят свой вклад в общую деформацию при их «отжиге» в процессе испытаний.

С рассматриваемых позиций понятен ход зависимостей рис. 1. При 1400 °С получены типичные кривые, на которых видны два участка — нестационарная ползучесть и ползучесть с постоянной скоростью. С увеличением нагрузки растет скорость деформации и снижается время второго этапа, уменьшаются время до разрушения образца и его деформация. Во всех случаях разрушение наступает на участке ползучести с постоянной скоростью. Однако при 1450 и 1500 °С картина несколько иная. При относительно малых нагрузках (30–40 МПа) наблюдается практически стационарная ползучесть, в то время как при повышении нагрузки появляется также и неустойчивая; время до разрушения образца снижается, а деформация несколько увеличивается. Образец, испытанный при 1500 °С и 30 МПа, показал ускоренную ползучесть перед разрушением. При 1550 °С вновь получены типичные кривые с двумя участками ползучести. Однако величина деформации до разрушения с ростом нагрузки вначале уменьшается, а затем увеличивается. Аналогичные данные получены и для других видов керамики.

Таким образом, в изученном интервале изменений условий испытаний образцы плотноспеченной поликристаллической керамики показывают заметные различия в протекании процессов деформации и разрушения. Это отличается от поведения таких материалов при более высоких температурах (>1600 °С) и небольших нагрузках (<3 МПа), в области которых проводили кратковременные испытания на ползучесть [5]. В последнем случае фиксировали, за исключением отдельных особых случаев, лишь линейные зависимости деформации от времени, т. е. стационарную ползучесть. Это определяется в первую очередь высоким уровнем температур испытаний, при нагревании до которых имевшиеся в исходных образцах неравновесные дефекты аннигилируют диффузионным путем. О малой роли диффузионных процессов в сравнительно низкотемпературной области свидетельствуют результаты опытов по «термическому старению» керамики [7]. Так, выдержка при 1300 °С в течение 2–3 тыс. ч не приводит к заметному росту кристаллов, который осуществляется диффузионным путем. Интервал 1300–1600 °С является переходным, в котором по мере роста температуры скорость диффузии резко возрастает.

Исходя из изложенного, деформация до разрушения ε_p при ползучести поликристаллической керамики в общем случае может быть представлена как $\varepsilon_p = \varepsilon_n + \varepsilon_y$, где ε_n — деформация неустойчивого периода; ε_y — установившегося. Деформация ускоренного периода, как правило, $\varepsilon_{уск} = 0$; весьма редкие исключения обнаруживали при высоких температурах и при нагрузках, близких к пределу прочности материала. Величина ε_y накапливается по механизму диффузионно-вязкого течения, т. е. $\varepsilon_y = \dot{\varepsilon}_y \tau_y$, где $\dot{\varepsilon}_y$ — скорость; τ_y — длительность процесса. Деформация неустойчивого периода обычно невелика, и ее роль снижается с повышением температуры. Отсюда следует, что деформация до разрушения при высоких температурах прямо пропорциональна времени до разрушения, причем коэффициент пропорциональности есть скорость установившейся ползучести, т. е. в этом случае $\varepsilon_p = \dot{\varepsilon}_y \tau_p$.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ КАРТИНА РАЗРУШЕНИЯ

Общая картина строения продольного сечения образца изученных видов керамики, а именно его участка, находящегося в условиях чистого изгиба, в схематическом виде показана на рис. 2. Зона сжатия *A* практически не содержит пор; в ней существует область *a*, в которой наблюдаются иногда сколы поверхности. Нейтральная зона *B* почти свободна от пор и разного рода полостей; фактически ее структура после испытаний остается неизменной. В зоне растяжения *B* имеется большое количество пор, полостей и трещин (область *б*). Трещины, поры и пустоты не обнаруживаются непосредственно после нагружения, т. е. на первой стадии ползучести; их появление замечено лишь после некоторой критической деформации. Существенная пористость в растянутой зоне образуется на этапе установившейся стадии, поскольку почти во всех случаях разрушение образцов происходило без какого-либо заметного повышения скорости ползучести. В про-

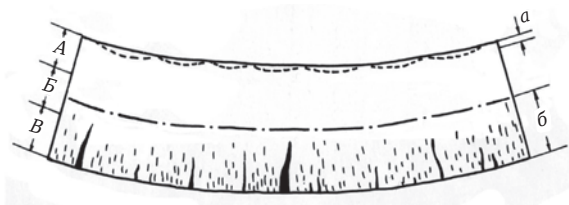


Рис. 2. Общая картина макростроения керамических образцов после испытания: *A* — зона сжатия; *B* — нейтральная зона; *B* — зона растяжения (*a* — область сколов, *б* — область распространения пористости)

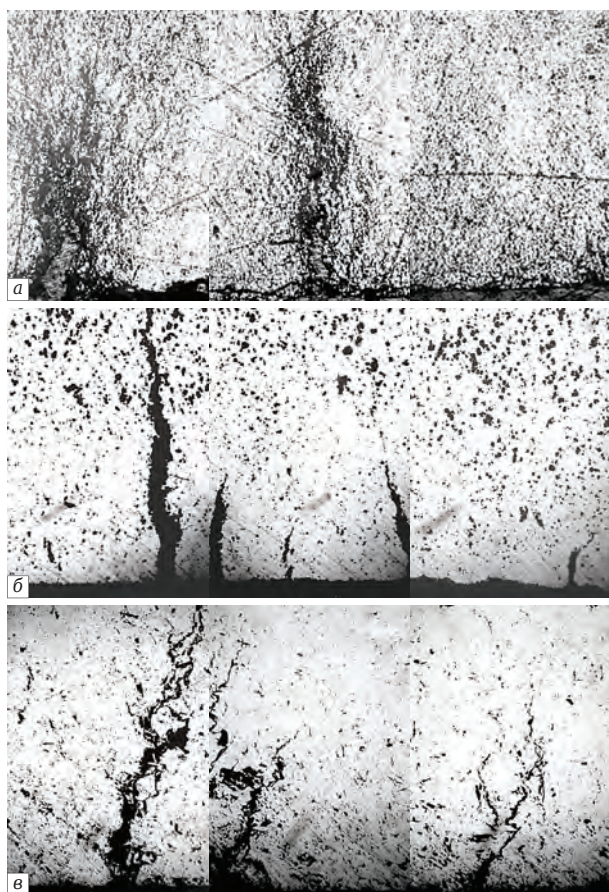


Рис. 3. Типичный вид трещин и пор в зоне растяжения образцов периклаза (а), шпинели (б) и корунда (в), $\times 40$

цессе пластической деформации поры объединяются, что ведет в дальнейшем к появлению микротрещин. По всей длине растянутой зоны существуют, как правило, несколько уходящих в глубь образца трещин, возникновение которых происходит в тех зонах поверхности образца, где имеется большая вероятность нахождения ее микродефектов. В зависимости от пластических свойств керамики пористость образцов различается; наибольшая пористость (в области трещины) наблюдается в образцах, у которых также отмечена существенная деформация течения.

Независимо от размера кристаллов для каждого из изученных видов керамики отмечен практически одинаковый характер образования пористости и микротрещин. Вид трещин в изученных материалах показан на рис. 3. В периклазе при испытаниях происходит образование последовательно пор и трещин. Максимальная длина трещин достигает половины высоты образца (см. рис. 3, в), при этом разрушение наступает, вероятно, вследствие уменьшения его живого сечения. В корунде и шпинели образования видимых пор не наблюдалось (рис. 4, 5). Эти материалы обладают меньшими деформационными показателями, и ход разрушения в них отличается от хода разрушения периклазовых образцов: развитие трещин происходит за счет слияния микрополостей без существенного образования пористости. Общим для всех трех материалов является то, что образование, объединение и распространение микротрещин происходит по наиболее слабым местам, т. е. между кристаллами по их границам; при этом происходит разрыхление приграничной зоны. Во всех исследуемых видах керамики не было отмечено существенного изменения размеров и формы кристаллов по сравнению с исходными по всему сечению образца, т. е. по всем трем зонам — сжатой, нейтральной и растянутой.

Таким образом, при принятых условиях испытаний ход процессов образования и развития трещин зависит от кристаллохимических особенностей материалов. В простой кубической решетке периклаза преобладает ионная составляющая химической связи и диффузионная подвижность атомов довольно высокая; разрушение происходит вследствие коагуляции значительного количества вакансий на границах кристаллов в растянутой зоне при заметной необратимой деформации. Вакансии образуются по всему объему растянутой зоны, но их концентрация повышена вблизи границ кристаллов. В сложной гексагональной решетке корунда преобладает ковалентная составляющая химической связи, поэтому диффузионная подвижность атомов значительно ниже, чем в решетке периклаза (несмотря на заметно меньшую температуру плавления); соответственно, заметно меньше и величина его деформации течения. Скорее всего, разрушение происходит вследствие возникновения вакансий в областях растянутой зоны, приуроченных к границам кристаллов, и коагуляции их на границах. В решетке шпинели, занимающей по сложности промежуточное положение, но ближе к решетке корунда, механизм разрушения при ползучести, судя по данным петрографических исследований, ближе к механизму разрушения корунда.

ПОЛЗУЧЕСТЬ

Установить зависимость продолжительности начального периода и величины измеряемой при этом деформации от напряжения и температуры испытаний в настоящей работе в явном виде не удалось; здесь сказывается влияние различий в поведении отдельных образцов. Однако на основании анализа довольно обширного массива экспериментальных данных были

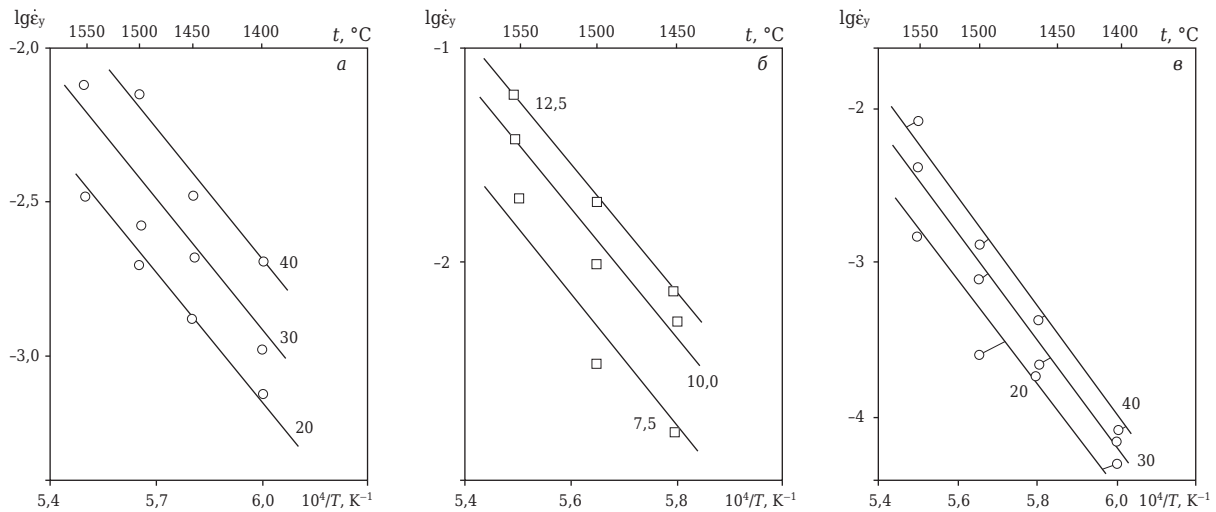


Рис. 4. Температурная зависимость скорости установившейся ползучести $\dot{\epsilon}_y$ образцов (см. таблицу): а — П-25; б — Ш-25; в — К-35; цифры на кривых — нагрузка, МПа

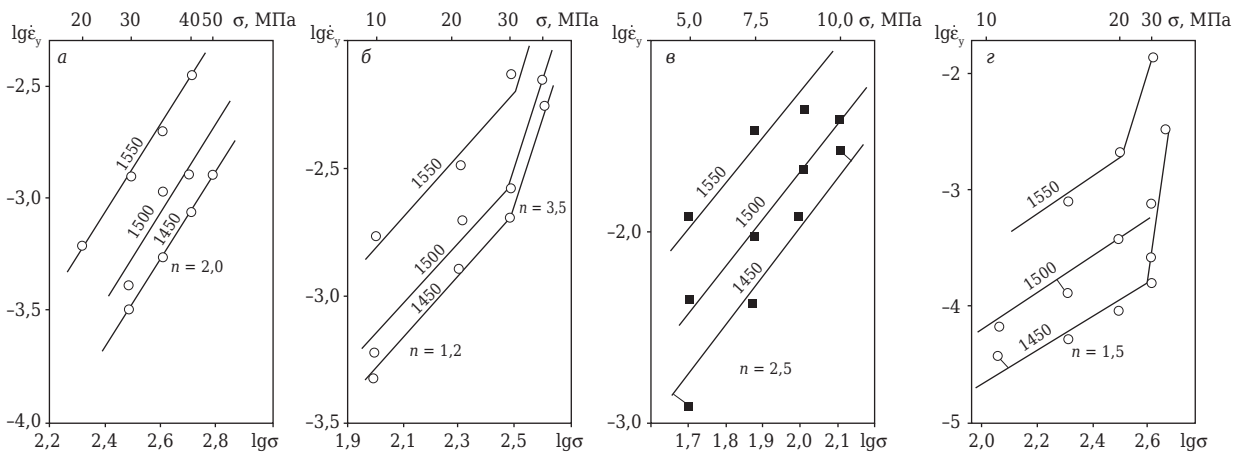


Рис. 5. Зависимость $\dot{\epsilon}_y$ образцов (см. таблицу) от нагрузки σ : а — П-25; б — П-12; в — Ш-25; г — К-35; цифры на кривых — температура, °С

выявлены общие закономерности в изменении поведения керамики при смене температуры или нагрузки. При испытаниях всех изученных материалов неустойчивый период наблюдается при нижней температурной границе (1400 °С), а также с повышением температуры при нагрузках, близких к пределу прочности. Его продолжительность уменьшается при повышении температуры и снижении внешнего усилия. Менее всего он выражен для периклаза, более — для корунда. При этом у образцов периклаза деформация неустойчивого периода мала, в то время как у образцов корунда весьма заметна; у образцов шпинели в большинстве случаев занимает промежуточное положение.

Более определенные закономерности были получены при изучении изменения $\dot{\epsilon}_y$ в зависимости от условий испытаний (температура,

нагрузка) для каждого из видов керамики. Нижеприведенные экспериментальные данные представлены в виде кусочно-линейной аппроксимации в логарифмических и полулогарифмических координатах, что, на наш взгляд, упрощает их анализ. Практически все эти зависимости в исследованном довольно узком интервале изменения переменных (T , σ) в натуральных переменных являются криволинейными и с перегибами.

Температурная зависимость $\dot{\epsilon}_y$ изученных материалов показана на рис. 4. Видно, что в полулогарифмических координатах все графики практически линейны, т. е. функция является экспоненциальной, как и при высоких температурах [5]. Энергия активации процесса, вычисленная по наклону прямых, составляет около 400, 600 и 600 кДж/моль соответственно для периклаза, шпинели и корунда. Эти величины

практически совпадают с ранее найденными для высоких температур и коррелируют с энергией активации самодиффузии в соответствующих соединениях. Таким образом, результаты проведенных в настоящей работе исследований подтверждают ранее высказанное заключение [5] о диффузионном характере деформации поликристаллических керамических материалов во всем температурном интервале их пластического поведения.

Данные по зависимости $\dot{\epsilon}_y$ от нагрузки σ (см. рис. 5) подтверждают этот вывод: графики для всех изученных материалов представляют собой степенные функции с величиной показателя степени, равной 1 или несколько больше (до 2,5). В качестве примера на рис. 5 показаны результаты измерений $\dot{\epsilon}_y$ образцов периклаза, различающихся по преобладающему размеру кристаллов. Видно, что при изменении структуры общий характер зависимостей (степенных) сохраняется, однако при этом снижается абсолютная величина $\dot{\epsilon}_y$ с увеличением размера кристаллов (как следует из диффузионной модели). Имеющиеся отклонения от теоретического варианта чисто вакансионной ползучести вполне объяснимы. Наличие неустановившегося участка ползучести может быть связано с присутствием неравновесных дефектов. Перегибы прямолинейных логарифмических степенных зависимостей $\dot{\epsilon}_y$ от σ в случае нагрузок, предшествующих разрушающим, скорее всего, обусловлены началом действия других вакансионных механизмов, таких как переползание дислокаций, вакансионное скольжение границ.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили тот факт, что ползучесть поликристаллической керамики на основе оксидов металлов осуществляется по диффузионным механизмам во всем температурном интервале ее пластического поведения. Это согласуется с такой точкой зрения о причине хрупко-пластического перехода, по которой для проявления макроскопической пластичности хрупкого тела необходимо формирование в нем некоторой критической плотности точечных дефектов. В рассматриваемом случае образование дефектов обусловлено термической активацией, в соответствии с которой концентрация дефектов экспоненциально растет с повышением температуры, т. е. вначале медленно, а затем весьма быстро. Заметим, что для уверенного описания механизмов деформации в переходной области необходимы детальные микроскопические исследования, вероятнее всего, с использованием оригинальных специальных методик.

ВРЕМЯ И ДЕФОРМАЦИЯ ДО РАЗРУШЕНИЯ

Все изученные материалы показывают снижение времени до разрушения τ_p с увеличением нагрузки σ в области преобладания вязкого течения; на рис. 6 показаны в качестве примера результаты для образцов периклаза. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются степенной функцией вида $\tau_p = A\sigma^m$, где $m = -3,0$, $A = \text{const}$, причем величина A определяется главным образом температурой испытания. Величина показателя m не зависит от размера кристаллов, но изменяется для различных видов керамики (корунд, шпинель, периклаз). При этом достаточно достоверные результаты, с небольшим разбросом, получены для корунда выше 1450°C , для шпинели — выше 1400°C , для периклаза — во всем изученном диапазоне. С температурой T τ_p снижается по экспоненте $\tau_p = B \cdot \exp(-Q/RT)$, где $B = \text{const}$; R — газовая постоянная (рис. 7). Из общей зависимости выпадают данные, полученные при 1400°C для шпинели и при 1400 и 1450°C для корунда, т. е. вне области преобладания вязкого течения. Энергия активации, вычисленная по тангенсу угла наклона прямых, составляет 450, 650 и 550 кДж/моль соответственно для образцов периклаза, шпинели и корунда. Она близка к величине энергии активации скорости установившейся ползучести (см. выше).

Изменение поведения образцов при напряжениях, близких к пределу прочности, и при температурах несколько выше области хрупко-пластического перехода вполне объяснимо, поскольку здесь могут включаться механизмы хрупкого разрушения, закономерности которых отличны от закономерностей механизмов пластического (вязкого) разрушения. Судя по изложенным результатам, можно полагать, что для корундовой керамики хрупко-пластический переход ближе к температуре 1450°C , для шпинельной — к 1400°C , а для периклазовой — несколько ниже 1400°C .

На рис. 8 показаны зависимости τ_p от $\dot{\epsilon}_y$ для изученных видов керамики. Обращает на себя внимание основная особенность графиков: экспериментальные точки в используемых координатах укладываются на две прямые линии, различающиеся углом наклона. При этом основная масса данных представляет собой практически линейную функцию $\lg \tau_p$ от $\lg \dot{\epsilon}_y$ независимо от условий испытаний и размера кристаллов образца: тангенс угла наклона прямых k близок по величине к значению $k = -1$. Из этого следует весьма важный вывод: произведение $\tau_p \cdot \dot{\epsilon}_y$ конкретного вида поликристаллической оксидной керамики есть величина

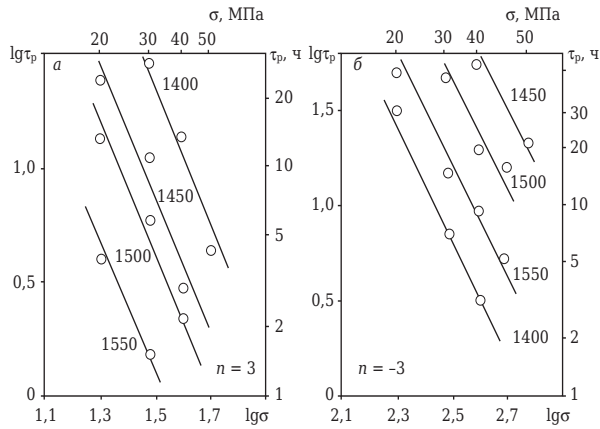


Рис. 6. Зависимость τ_p образцов от нагрузки σ : а — П-12; б — П-25; цифры на кривых — температура, °С

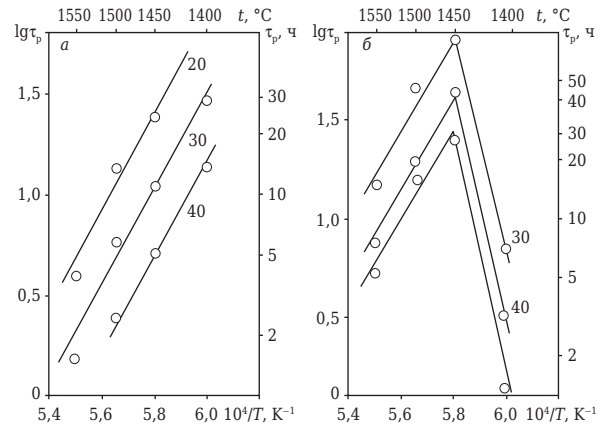


Рис. 7. Зависимость τ_p от температуры T : а — П-12; б — П-25; цифры на кривых — нагрузка, МПа

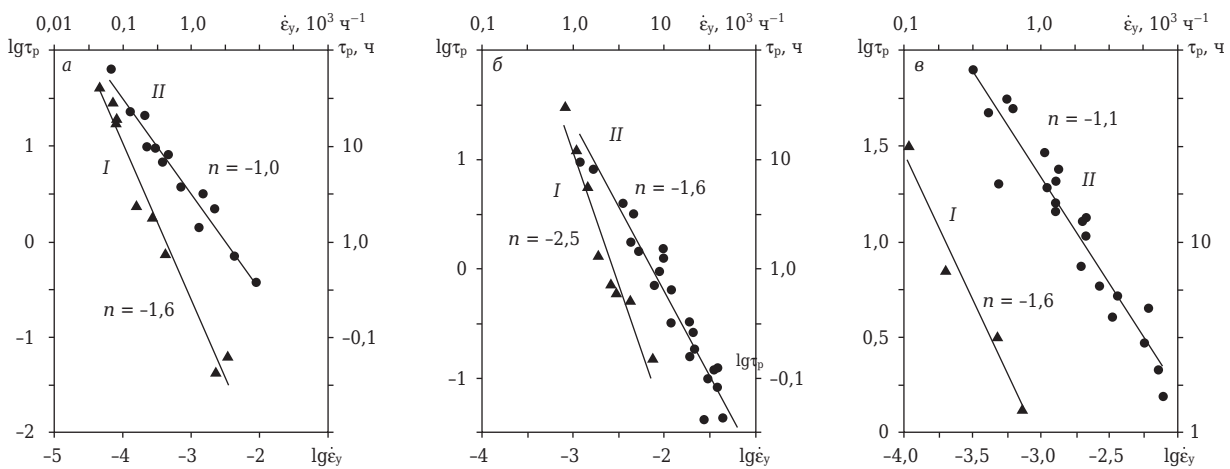


Рис. 8. Зависимость τ_p от $\dot{\epsilon}_y$ образцов корунда (а), шпинели (б) и периклаза (в); I — зависимость при 1400 °С (для образцов б и в) и при 1400–1450 °С (для образцов а); II — основная зависимость

постоянная независимо от условий испытаний (нагрузка, температура) и от размера кристаллов образцов, т. е. аналогично тому, что было установлено для металлов и сплавов [1].

Результаты для шпинели и периклаза при 1400 °С и корунда при 1400–1450 °С относятся к особым группам — экспериментальные точки укладываются на другие прямые линии. Как указано выше, отклонение данных от общей зависимости связано с наличием в образцах неравновесных дефектов, которые являются концентраторами напряжения. Аннигиляция таких дефектов в керамике происходит лишь при температурах выше области хрупко-пластического перехода. Исходя из полученных данных можно полагать, что начало этого перехода наблюдается при 1400–1450 °С для корунда и при 1400 °С для шпинели; скорее всего, температура 1400 °С для периклаза лежит несколько выше.

Зависимость деформации до разрушения ϵ_p изученных материалов от $\dot{\epsilon}_y$ в логарифми-

ческих координатах показана на рис. 9. Как видно, ϵ_p мало зависит от $\dot{\epsilon}_y$; при этом наблюдается большой разброс результатов и полученные данные практически не поддаются интерпретации. На наш взгляд, при увеличении объема выборки испытываемых образцов картина вряд ли будет яснее, поскольку поведение материалов вблизи хрупко-пластического перехода зависит от ряда мало контролируемых факторов, определяемых предысторией образцов. В то же время анализ хода кривых ползучести приводит к выводу о том, что деформацию до разрушения в области преобладания вязкого течения можно представить как произведение $\dot{\epsilon}_y \cdot \tau_p$. Так как это произведение есть величина постоянная и не зависит от условий испытаний (температура, нагрузка) и размера кристаллов образцов, можно полагать, что для каждого вида керамики существует свой ресурс пластичности. Он определяется кристаллохимическими особенностями материалов.

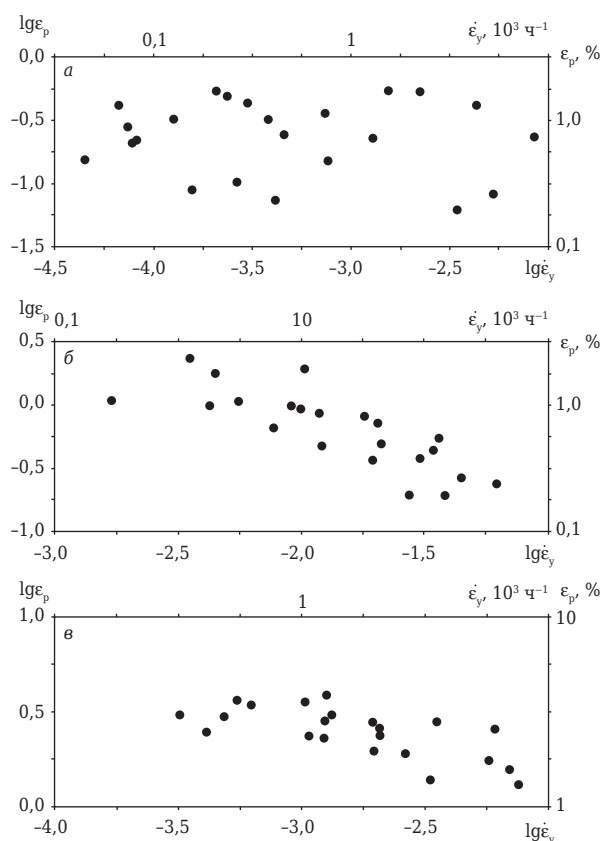


Рис. 9. Зависимость деформации до разрушения ϵ_p от $\dot{\epsilon}_y$ керамики корундовой (а), шпинельной (б), периклазовой (в)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано поведение поликристаллической оксидной керамики под постоянной механической нагрузкой (т. е. в условиях ползучести) в области температур, несколько выше температур хрупко-пластического перехода; при этом

Библиографический список

1. **Гарофало, Ф.** Законы ползучести и длительной прочности металлов / Ф. Гарофало. — М. : Металлургия, 1968. — 304 с.
2. **Чеботин, В. Н.** Физическая химия твердого тела / В. Н. Чеботин. — М. : Химия, 1982. — 320 с.
3. **Красулин, Ю. Л.** Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений / Ю. Л. Красулин, С. М. Гарипов, В. С. Иванов. — Л. : Наука, 1985. — 148 с.
4. **Бакунов, В. С.** Высокотемпературная ползучесть огнеупорной керамики. Особенности процесса / В. С. Бакунов // Огнеупоры. — 1994. — № 12. — С. 4–7.

к образцам керамики прикладывали нагрузки, близкие к пределу прочности материалов при температуре испытаний.

Установлено, что разрушение образцов в подавляющем большинстве случаев происходит на стадии установившейся ползучести; ускоренная ползучесть наблюдалась в единичных случаях и при нагрузках, весьма близких к пределу прочности. При низких температурах вблизи хрупко-пластического перехода наблюдалась неустановившаяся ползучесть, связанная, по-видимому, с процессами аннигиляции неравновесных дефектов. Очевидно, хрупко-пластический переход в поликристаллической керамике размыт по температуре не ниже, чем на 100–150 °С; по приложенному напряжению его положение зависит от температуры испытаний и размера кристаллов образцов.

Ползучесть и разрушение поликристаллической керамики выше области температур, соответствующих хрупко-пластическому переходу, проходят по механизму диффузионно-вязкого течения. Для всех изученных материалов в этой области произведение $\tau_p \cdot \dot{\epsilon}_y$ есть величина постоянная независимо от условий испытаний (температура, нагрузка) и от структуры материалов. Полученные данные показывают, что ϵ_p в этой области есть величина постоянная и также не зависит от условий испытаний и размера кристаллов.

Характеристики разрушения керамики вдали от области ее хрупко-пластического поведения ориентировочно можно оценить по результатам сравнительно кратковременных опытов на ползучесть; при этом исключаются весьма продолжительные и дорогостоящие испытания на длительную прочность.

5. **Бакунов, В. С.** Оксидная керамика. Спекание и ползучесть / В. С. Бакунов, А. В. Беляков, Е. С. Лукин, У. Ш. Шаяхметов. — М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. — 584 с.
6. **Пинес, Б. Я.** Диффузия и механические свойства твердых тел / Б. Я. Пинес // УФН. — 1962. — Т. 76, № 3. — С. 519–556.
7. **Андрианов, Н. Т.** Термическое старение керамики / Н. Т. Андрианов, Е. С. Лукин. — М. : Металлургия, 1979. — 100 с. ■

Получено 22.12.14
© В. С. Бакунов, Е. С. Лукин,
Э. П. Сысоев, 2015 г.

Д. Т. Н. И. Д. Кашеев¹, К. Т. Н. Ю. И. Комоликов² (✉), К. Ф.-М. Н. В. И. Пудов²

¹ ФГБОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Институт физики металлов УрО РАН», г. Екатеринбург, Россия

УДК 666.762.1-127.017]:621.785.01

ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ КОРУНДОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Приведены результаты исследования процесса спекания и его влияния на пористую структуру корундовой керамики с добавкой диоксида циркония. Порошковые композиты Al_2O_3 и ZrO_2 (стабилизированный 5 мас. % Y_2O_3) были получены шликерным литьем и спечены при различных температурных режимах. Установлено, что при прочих равных условиях на изменение поверхности пор в ходе спекания влияют исходная поверхность пор, температура спекания и длительность изотермической выдержки.

Ключевые слова: корундовая керамика, диоксид циркония, ртутная порометрия, шликерное литье.

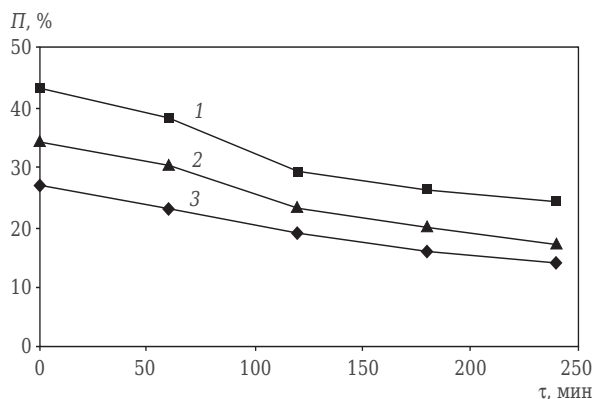
Пористая керамика в настоящее время приобретает все большее значение в различных областях техники и технологии. Особенно применение ее оправданно в тех случаях, когда фильтрация, распределение газов, электрохимические процессы проводятся при высоких температурах и другие материалы оказываются непригодными. Из многообразия требований, предъявляемых к керамике, решающими являются ее структура и связанные с ней свойства, главным образом общая пористость, морфология пор и распределение их по размерам, удельная поверхность и проницаемость. Очевидно, что исследования изменений свойств пористой структуры в процессе спекания являются актуальными.

Для исследования использовали образцы, приготовленные шликерным литьем в гипсовые формы. В качестве исходных материалов для приготовления шликеров по известной технологии [1] использовали порошки ZrO_2 марки ДЦИ-3 производства «Чепецкого механического завода» и Al_2O_3 марки ГН производства Богословского горно-обогатительного комбината. Состав сформованных образцов варьировался соотношением оксидов при смешении шликеров. Сформованные образцы сушили, затем спекали на воздухе при 1350 °С, выдержка при конечной температуре спекания изменялась в интервале от 0 до 240 мин. Полученные таким способом образцы исследовали методом ртут-

ной порометрии [2]. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Влияние длительности спекания образцов при 1350 °С на изменение открытой пористости показано на рисунке, из которого следует, что $P_{\text{отк}}$ образцов снижается с увеличением как содержания ZrO_2 , так и t обжига. Так, образцы, содержащие 5 % ZrO_2 , при выдержке 240 мин имели $P_{\text{отк}}$ 28 % (см. рисунок, кривая 1), а образцы, содержащие 15 %, — всего 17 % (см. рисунок, кривая 3). Согласно классификации пор по размерам, предложенной в публикации [3], можно выделить три группы пор: макропоры, размер более 2 мкм; мезопоры, размер 2–0,5 мкм; микропоры, размер менее 0,5 мкм.

Данные табл. 1 и рисунка показывают, что с увеличением содержания ZrO_2 возрастает плотность сформованных образцов и изменяется характер распределения пор по размерам; при этом доля макропор уменьшается и, соответственно, возрастает доля мезо- и микропор.



Изменение открытой пористости $P_{\text{отк}}$ образцов, обожженных при 1350 °С, от длительности спекания t и содержания ZrO_2 , мас. %: 1 — 5; 2 — 10; 3 — 15



Ю. И. Комоликов

E-mail: namo@pm.convex.ru

Таблица 1. Физико-керамические свойства* корундовой керамики в зависимости от содержания ZrO_2 и длительности спекания

№ п/п	Массовая доля ZrO_2 , %	Длительность спекания, мин									
		0		60		120		180		240	
		ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$	ρ	$S_{уд}$
1	5	0,225	1,661	0,108	0,853	0,090	0,704	0,084	0,558	0,079	0,436
2	10	0,141	1,216	0,086	0,747	0,073	0,589	0,070	0,421	0,065	0,314
3	15	0,082	0,928	0,071	0,694	0,052	0,425	0,045	0,355	0,037	0,217

* ρ — удельный объем пор, $см^3/г$; $S_{уд}$ — удельная поверхность пор, $м^2/г$.

Таблица 2. Свойства образцов после спекания

Температура спекания, $^{\circ}C$	Усадка 5 %			$\tau = 60$ мин		
	τ , мин	ρ , $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$	усадка, %	ρ , $см^3/г$	$S_{уд}$, $м^2/г$
1350	10	0,080	0,852	9,9	0,071	0,694
1250	35	0,086	0,631	7,0	0,079	0,581

Однако исследования спеченных образцов показали, что различие в распределении пор в отливках разной плотности после спекания незначительно. Для всех обожженных образцов характерна тенденция к сокращению доли макро- и микропор и увеличению доли мезопор. То есть распределение пор по размерам в обожженных образцах является почти одинаковым и не зависит от исходного распределения. По всей вероятности, такое поведение объясняется развитием диффузии и коалесценции пор в процессе спекания.

Увеличение длительности выдержки образцов при высокой температуре показало, что наблюдается изменение характера распределения пор (см. табл. 1). Первая стадия спекания сопровождается активным зарастанием групп пор, при этом скорость усадки образца достаточно велика. На последующих стадиях спекания процесс зарастания пор сопровождается образованием закрытых пор, их коалесценцией и сглаживанием рельефа поверхности пор. На завершающих стадиях спекания процесс образования закрытых пор становится доминирующим и сопровождается снижением открытой пористости. Исходя из этого, можно отметить, что для получения достаточно прочного и прочного изделия процесс спекания надо проводить не более 120 мин.

Изменение удельной поверхности пор по мере спекания S_t достаточно хорошо описывается уравнением [4] $S_t = S_0 \cdot \exp(-k\tau)$, где S_0 — удельная поверхность пор в сформованном образце; k — коэффициент, зависящий от природы спекаемого материала и времени спекания; τ — длительность спекания. Физиче-

ский смысл процесса изменения удельной поверхности пор в ходе спекания становится понятным, если принять: при $\tau = 0$ $S_t = S_0$, а при $\tau \rightarrow \infty$ $S_t \rightarrow 0$. При бесконечно большой длительности спекания развитие получает процесс коалесценции пор, и в итоге все поры сливаются в одну пору, располагающуюся в беспористой матрице и имеющую крайне небольшую поверхность.

Учитывая вышеприведенное уравнение, зная исходную удельную поверхность пор в сформованном образце, можно прогнозировать величину удельной поверхности пор S_t в момент времени τ процесса спекания. Таким образом, величина удельной поверхности пор зависит от режима спекания: температуры и длительности изотермической выдержки. Для проверки этого положения были проведены следующие эксперименты. Одну часть образцов состава $Al_2O_3 - 15\% ZrO_2$ (Y) спекали на воздухе при 1250 и 1350 $^{\circ}C$ до величины усадки 5 % при разном времени спекания, а другую часть образцов — с постоянной выдержкой 60 мин. Затем образцы исследовали методом ртутной порометрии, результаты приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что при одинаковой усадке, равной 5 %, снижение температуры спекания приводит к уменьшению удельной поверхности пор. Это объясняется тем, что при пониженных температурах процесс поверхностной диффузии превалирует над объемной. Повышение температуры спекания при одинаковой длительности изотермической выдержки приводит к большей завершенности спекания и закономерному снижению объема и удельной поверхности пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При прочих равных условиях на изменение поверхности пор в ходе спекания влияют: исходная поверхность пор, температура спекания и длительность изотермической выдержки. Факторы, влияющие на уменьшение поверхности пор, можно расположить в следующем поряд-

ке: температура спекания и длительность изотермической выдержки спекания.

Зная исходную удельную поверхность пор в сформованном образце и температуру спекания, можно прогнозировать удельную поверхность пор S_t в момент времени t процесса спекания.

Библиографический список

1. **Комоликов, Ю. И.** Высокопрочная керамика на основе порошка диоксида циркония / Ю. И. Комоликов, И. Д. Кащеев // Стекло и керамика. — 2002. — № 6. — С. 11–15.
2. **Плаченов, Т. Г.** Ртутная порометрия и ее применение для описания пористых структур. Адсорбция и пористость / Т. Г. Плаченов. — М.: Наука, 1986.

3. **Белов, С. В.** Пористые проницаемые тела / С. В. Белов. — М.: Металлургия, 1997. — 335 с.
4. **Ивенсен, В. А.** Кинетика уплотнения металлических порошков / В. А. Ивенсен. — М.: Наука, 1987. — 272 с. ■

Получено 24.04.15

© И. Д. Кащеев, Ю. И. Комоликов,
В. И. Пудов, 2015 г.

К. т. н. **В. А. Абызов** (✉), **Д. А. Речкалов**, **С. Н. Черногорлов**



ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)»,
г. Челябинск, Россия

УДК 666.948.4

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВЯЖУЩИЕ ИЗ ШЛАКОВ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЯЧЕИСТЫЕ ЖАРСТОЙКИЕ БЕТОНЫ НА ИХ ОСНОВЕ*

Изложены результаты разработки глиноземистого вяжущего на основе шлаков алюминотермического производства. Вяжущие модифицированы добавками на основе эфиров поликарбоксилатов. Приведены свойства разработанных вяжущих и ячеистых жаростойких бетонов.

Ключевые слова: глиноземистое вяжущее, шлак алюминотермического производства, добавки на основе эфиров поликарбоксилатов, ячеистый бетон, жаростойкий бетон.

Основными видами вяжущих, применяющихся в отечественной и зарубежной практике жаростойких и огнеупорных бетонов, являются глиноземистые (ГЦ) и высокоглиноземистые цементы (ВГЦ) [1]. Стоимость их достаточно высока, так как технология энергоемка и требует дорогостоящего глиноземистого сырья. Перспективным недорогим высокоглиноземистым сырьем для таких вяжущих являются шлаки алюминотермического производства ферросплавов [2–4].

* По материалам Международной конференции огнеупорщиков и металлургов (19–20 марта 2015 г., Москва).



В. А. Абызов

E-mail: uralniist@mail.ru

В данной работе был использован высокоглиноземистый цемент из клинкера КВЦ-70 и КВЦ-75 по ТУ 14-00186482-048-03 Ключевского завода ферросплавов. Клинкер получают путем корректировки сырьевой смеси, а также переплавом шлаков алюминотермической выплавки металлического хрома и ферротитана (текущего выхода и отвальных); цементы на их основе отличаются медленным твердением [3–5]. Кроме того, для получения вяжущих и добавок были использованы плавленные продукты по ТУ 0798-069-00186482-2011 марок ППГ-50 (шлак феррохрома), ППГ-65, ППГ-65К (на основе шлака ферротитана), ППГ-70 и ППГ-75 (на основе шлака металлического хрома), состав которых приведен в табл. 1 [6].

С точки зрения получения вяжущих из шлака без дополнительного введения СаО (в процессе плавки или при последующем пере-

Таблица 1. Химический состав глиноземистого клинкера и шлака Ключевского завода ферросплавов, %

Марка	Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	FeO	MgO	C
	в пределах			не более				
КВЦ-70	70–75	17–22	–	–	1,0	1,0	4,0	–
КВЦ-75	75–80	17–22	–	–	0,5	1,0	3,0	–
ППГ-50	46–58	10–24	2–12	–	5,0	0,5	20,0	–
ППГ-65	56–70	10–24	0–0,2	20	2,0	3,0	5,0	–
ППГ-65K	60–70	20–25	–	11	1,0	1,5	5,0	0,2

плаве) наиболее перспективен шлак безуглеродистого феррохрома — продукт плавный ППГ-50, его распадающаяся разновидность, а также обогащенный CaO шлак ферротитана ППГ-65K [4]. Шлак ППГ-50 содержит значительное количество алюминатов кальция (обладают СА и С₁₂А₇) [1–3]. На его основе разработано глиноземистое шлаковое вяжущее, бетоны на котором в зависимости от вида заполнителя имеют температуру применения 1300–1700 °С [2, 5].

В связи с тем что цементы из клинкера КВЦ-70 и КВЦ-75 отличаются медленным твердением, для ускорения набора прочности в возрасте 3–7 сут в их состав вводили добавки шлака ППГ-50 и его распадающейся разновидности. Это обеспечило интенсивный набор прочности цемента в возрасте 1 сут, но при этом сократился срок его схватывания (начало схватывания 5–10 мин). Для нормализации свойств вяжущего использовали пластификаторы. Установлено, что эффект от применения лигносульфонатов незначителен. Использование СП-1 (С-3) позволяет получить больший эффект, но вызывает снижение остаточной прочности после обжига.

Появившиеся сравнительно недавно суперпластификаторы на поликарбоксилатной основе (РСЕ) представляют значительный интерес как замедлители схватывания и водоредуцирующие добавки для ВГЦ. Благодаря стерическому эффекту они являются наиболее эффективными. Кроме того, они адсорбируются в первую очередь на алюминатах, позволяя регулировать процессы схватывания [7, 8]. В данной работе влияние добавок на основе РСЕ на процессы гидратации изучали методами дериватографии и рентгенофазового анализа. Наилучшие результаты были достигнуты при использовании добавок Glenium 51 и Melflux 1641F (BASF Constraction Polymers, Германия). Был получен цемент с началом схватывания 45–50 мин. Действие таких добавок схоже — чем больше количество добавки, тем выше содержание непрореагировавшего

СА₂; продукты гидратации цемента в возрасте 1 сут сильно аморфизированы. На рентгенограммах цемента в возрасте 3 сут наблюдаются сильные линии отражений инертных фаз и многочисленные слабые отражения продуктов гидратации. Судя по интенсивности пиков отражений (1,40 Å) глинозема, сформировавшегося в процессе сушки образцов из гидроксида алюминия, добавка Glenium 51 не замедляет гидратацию цемента к возрасту 3 и 7 сут, хотя и тормозит ее в более раннем возрасте. В цементе к возрасту 7 сут появляются линии отражений С₃АН₆, что свидетельствует о быстром переходе из гексагональных алюминатов в кубические. Это подтверждается изменением свойств бетона — его остаточная прочность после обжига выше, чем у бетонов на ВГЦ с добавкой С-3 [9]. Примечательно, что умеренно высокая дозировка добавки Glenium 51 (до 0,5 %) обеспечивает ускоренное формирование С₃АН₆. Был получен модифицированный ВГЦ с нормальными сроками схватывания и пределом прочности при сжатии в возрасте 3 сут не менее 35 МПа, в возрасте 7 сут 50–60 МПа.

В настоящее время в ЮжУралинструменте (г. Челябинск) производится переработка шлака алюминотермической выплавки феррохрома (ППГ-50), обеспечивающая частичное извлечение шпинели. Образующиеся отходы обогащения дисперсны (основные фракции 8–20 мкм и мельче), содержание алюминатов кальция в них выше, чем в исходном шлаке. Для оценки возможности активации отходов обогащения ППГ-50 их мололи, определяли тонкость помола (по удельной поверхности), нормальную плотность, сроки схватывания, прочность цементного камня.

Установлено, что вяжущее с высокой активностью можно получить при помоле до удельной поверхности частиц 3500–4500 см²/г. При этом его начало схватывания сокращается до 2–5 мин, что можно нормализовать введением добавок-суперпластификаторов. Установлено, что применение добавки СП-1 обеспечивает

Таблица 2. Характеристика модифицированных вяжущих на основе отходов переработки ППГ-50

Номер	Состав ППГ-50, %		Удельная поверхность, см ² /г	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее		Остаточная прочность после обжига при 800 °С, %
	отходы обогащения	отсевы помола		в возрасте 3 сут	в возрасте 7 сут	
1	100	–	3200	25	30	80
2	100	–	4200	35	40	80
3	75	25	4000	25	28	70
4	–	100	4700	35	40	65

незначительное замедление начала схватывания вяжущего (в пределах 20 мин). При этом его прочностные показатели достаточно высоки: предел прочности при сжатии цементного камня в возрасте 3 сут до 50 МПа, в возрасте 7 сут до 70 МПа.

Нормальные сроки схватывания вяжущего были получены при использовании добавок на основе РСЕ — Melflux 1641F, Melflux 2641F и Melflux 2651F; одновременно наблюдалось замедление его твердения в возрасте 3–7 сут. В этой связи подробнее было изучено влияние содержания добавок на свойства вяжущего (см. рисунок). Установлено, что наименьший эффект замедления твердения проявляется при дозировке добавки до 0,5 %. Добавка не меняет характер гидратации, но состав гидратных фаз в цементном камне в возрасте 7 сут такой же, как и в бездобавочном цементном камне в возрасте 3 сут. При дозировке РСЕ 0,6–1,0 % резко снижаются степень гидратации и, соответственно, прочность цементного камня в возрасте 3 и 7 сут.

При введении добавок Melflux 1641F, Melflux 2641F и Melflux 2651F в количестве 0,15–1,00 % в зависимости от их вида и дозировки на дериватограммах в большей или меньшей степени уменьшаются потери воды в интервале до 300 °С, а также общие потери воды в вяжущем в возрасте 3 сут. Формирование C_2AH_8 в цементном камне происходит только к возрасту 7 сут, а при увеличении содержания добавок — к возрасту 14–28 сут. Эти добавки позволяют получить из отсеков обогащения ППГ-50 вяжущее с пределом прочности при сжатии цементного камня 60–90 МПа в возрасте 3 сут и до 80–90 МПа в возрасте 7 сут. Начало схватывания составляет 30 мин. Предел прочности при сжатии по ГОСТ 310.4 достигает к возрасту 3 сут 35 МПа, к возрасту 7 сут — не менее 40 МПа (табл. 2). Таким образом, введение добавок на основе РСЕ обеспечивает нормализацию сроков схватывания и получение вяжущего на основе данных отходов, удовлетворяющего требованиям ГОСТ 969. Огнеупор-

ность вяжущего в зависимости от содержания шпинели 1480–1560 °С.

Шлак ферротитана (ППГ-65, ППГ-65К) представляет интерес как компонент, позволяющий заменить часть глиноземистого цемента. Так как он обладает слабыми вяжущими свойствами, для повышения прочности в вяжущее целесообразно вводить водоредуцирующие добавки [2, 4]. В данной работе были использованы цемент ГЦ-50 Пашийского металлургического-цементного завода, шлак ферротитана ППГ-65К и добавки Melflux 1641F, Melflux 2651F. Шлак вводили в количестве 20–30 % от массы вяжущего.

На кривых ДТА образцов цементного камня эндотермические эффекты: при 70–100 °С соответствуют гексагональным гидросиликатам кальция (C_2AH_8), при 100–200 °С — CAH_{10} ; при 250–300 °С наблюдается эффект от дегидратации гидраргиллита. Эффект при 420–500 °С вызван превращением бёмита в $\gamma-Al_2O_3$, при 500–520 °С наблюдается выделение воды из диаспора $AlO(OH)$. Экзотермический эффект при 800 °С — образование корунда из γ -глинозема, при 900 °С — переход бёмита в γ -глинозем; эффекты от байерита не обнаружены. В цементном камне в возрасте 3 сут эффекты при 70–100 и 150 °С менее выражены, что связано с потерей сорбционной воды к возрасту 7 сут. Увеличение потерь воды (примерно до 250 °С) вызвано образованием большого количества CAH_{10} . Общие потери воды в цементном камне на 20 % выше, чем в возрасте 1 сут. Общие потери воды в цементном камне в возрасте 7 сут почти не отличаются от потерь в возрасте 3 сут; твердение в этот период протекает медленно.

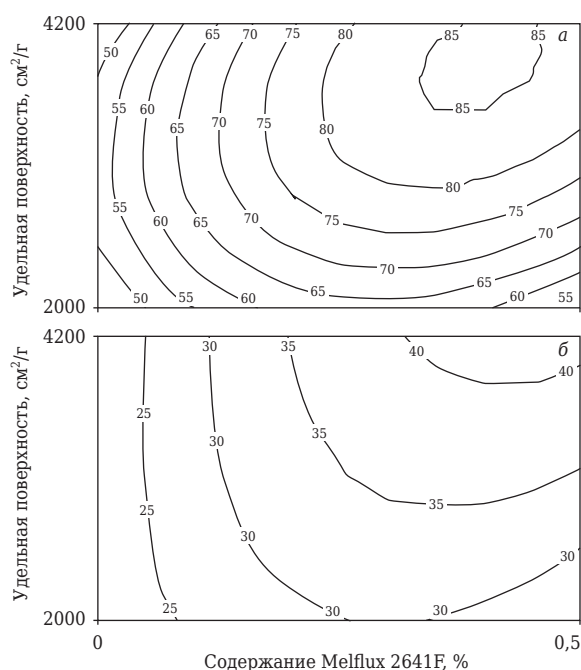
При введении добавки Melflux 1641F в количестве 0,15 % общая картина остается прежней, однако до 300 °С потери воды ниже примерно на 25 %, т. е. наблюдается замедленное образование CAH_{10} и дисперсных гидратов глинозема. К 7 сут твердения почти не выражен эффект при 70 °С, не формируется C_2AH_8 , обнаруживается только CAH_{10} . При введении добавки Melflux 2651F в том же количестве на-

Таблица 3. Сравнительные свойства вяжущих

Вяжущее	Огнеупорность, °С	Удельная поверхность, см ² /г	Нормальная густота, %	Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	
				в возрасте 3 сут	в возрасте 7 сут
ГЦ-50 по ГОСТ 969	1430–1450	3700	26,5	50	54
Модифицированный ГЦ	1480–1550	4200	26,0	51	53

Таблица 4. Свойства ячеистого жаростойкого бетона на разработанных вяжущих и шамотном заполнителе

Характеристика	Средняя плотность бетона после сушки, кг/м ³					
	ГЦ с добавкой ППГ-65К			цемент на основе отходов переработки ППГ-50		
	800	900	1000	800	900	1000
Предел прочности при сжатии в возрасте 3 сут после сушки, МПа	2,4	3,7	5,1	2,6	3,9	5,4
Остаточная прочность после нагрева до 800 °С, %	41	56	59	42	54	58
Термостойкость от 800 °С, воздушные теплосмены	9	12	13	9	11	11
Усадка после нагрева до температуры применения, %	1,2	0,9	0,9	1,4	1,1	1,0
Предельная температура применения, °С	1200	1300	1300	1200	1300	1300



Влияние содержания добавки Melflux 2641F и тонкости помола на прочность цементного камня (а) и вяжущего по ГОСТ 969 (б), МПа

блюдаются некоторые различия. Потери воды в цементном камне в возрасте 3 сут до 250 °С ниже, чем с добавкой Melflux 1641F, меньше формируется C_2AH_{10} и гидратов глинозема. Сильный эндотермический эффект при 70 °С свидетельствует о повышенном количестве сорбционной воды и, возможно, о сохранении в цементном камне C_2AH_8 . Во всех случаях

C_2AH_8 плохо закристаллизован, так как неразличим на рентгенограммах, хотя его эндотермические эффекты при 70 и 150–200 °С хорошо видны. Заметно уменьшаются потери воды в интервале 250–300 °С, т. е. меньше формируется бёмита. Эффект замедления гидратации за счет введения добавки Melflux 2651F выражен в большей степени.

К возрасту 7 сут потери воды в цементном камне при 70–100 и 250–300 °С и общие такие же, как в цементном камне с добавкой Melflux 1641F (степень гидратации примерно одинакова). Увеличение количества добавки Melflux 2651F до 0,25 % существенно замедляет гидратацию. При введении 1 % добавки небольшие потери воды в цементном камне в возрасте 1, 3 и 7 сут свидетельствуют о значительном замедлении гидратации. Установлено, что наиболее эффективны для данного вяжущего добавки Melflux 1641F и Melflux 2651F при дозировке 0,15–0,25 %. Получено вяжущее, не уступающее по прочностным показателям ГЦ-50 (табл. 3). Таким образом, использование добавок на основе РСЕ обеспечило получение модифицированных глиноземистых вяжущих с требуемыми показателями из шлака и клинкера алюминотермического производства. Установлено, что эти добавки являются эффективными регуляторами срока схватывания вяжущих на основе шлаков алюминотермического производства. Выпущены опытные партии модифицированных вяжущих в ЮжУралинструменте и на Ключевском заводе ферросплавов. На

основе этих вяжущих разработаны ячеистые жаростойкие бетоны (газобетоны) на шамотном заполнителе. В качестве газообразователя применяли алюминиевую пудру ПАП-2, дополнительно вводили добавку NaOH. Средняя плотность газобетона 800–1000 кг/м³, предел прочности при сжатии бетона на ГЦ 2,4–5,4 МПа, температура применения до 1300 °С (табл. 4).

В дальнейшем на модифицированном глиноземистом цементе за счет использования шлакового (ППГ-75) и корундового заполнителей фракции мельче 3 мм был получен газобетон с увеличенным пределом прочности

при сжатии — 4,0–5,5 МПа при одновременном повышении температуры применения до 1400 °С. Максимальная температура применения газобетона на ВГЦ, модифицированном добавкой ППГ-50, не ниже 1500 °С. Применение заполнителя из шлака металлического хрома обеспечивает повышение остаточной прочности до 70–80 % после нагрева до 1400 °С, а также термостойкости до 13–14 теплосмен. В дальнейшем были выпущены опытные партии изделий из газобетона, которые в настоящее время проходят испытания в футеровке тепловых агрегатов предприятий Уральского региона.

Библиографический список

1. Кузнецова, Т. В. Глиноземистый цемент / Т. В. Кузнецова, Й. Талабер. — М. : Стройиздат, 1988. — 267 с.
2. Некрасов, К. Д. Жаростойкие бетоны на основе шлаков ферросплавов / К. Д. Некрасов, А. Н. Абызов // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. — М. : Наука, 1986. — С. 109–122.
3. Абызов, А. Н. Жаростойкие и огнеупорные бетоны на основе вяжущих и заполнителей из шлаков ферросплавного производства / А. Н. Абызов, В. М. Рывин, В. А. Абызов, В. А. Перепелицын, В. Г. Григорьев // Труды международного конгресса «Фундаментальные основы технологий переработки и утилизации техногенных отходов». — Екатеринбург : УИПЦ, 2012. — С. 304–306.
4. Дубровин, А. С. Получение клинкера высокоглиноземистого цемента из шлаков от выплавки хрома и ферротитана / А. С. Дубровин, Г. И. Залдат, Г. Ф. Игнатенко [и др.] // Производство ферросплавов. — Челябинск : Южно-Уральское кн. изд-во, 1972. — Вып. 1. — С. 60–70.
5. Абызов, А. Н. Вяжущее из шлака алюминотермической выплавки безуглеродистого феррохрома для жаростойких и огнеупорных бетонов / А. Н. Абызов, В. А. Перепелицын, В. М. Рывин [и др.] // Огне-

упоры и техническая керамика. — 2008. — № 3. — С. 50–52.

6. Рывин, В. М. Практика переработки и применения ферросплавных алюминотермических шлаков / В. М. Рывин, В. А. Перепелицын, В. А. Абызов [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. — 2013. — № 10. — С. 38–43.

7. Хоммер, Х. Применение поликарбоксилатных эфиров в качестве дефлокулянтов в огнеупорных бетонах / Х. Хоммер, К. Вути, Й. Зайерль // Огнеупоры и техническая керамика. — 2007. — № 12. — С. 43–47.

8. Хаук, Х.-Г. Высокоэффективные суперпластификаторы на базе эфиров поликарбоксилатов. Потенциал применения в современных бетонных технологиях / Х.-Г. Хаук // Бетон, сырье, технологии, эксплуатация : сб. науч. тр. междунар. науч.-техн. конф. «ConLife-2007», СПб., 2007. — С. 78–84.

9. Абызов, В. А. Особенности гидратации высокоглиноземистого цемента из шлаков алюминотермического производства с добавками суперпластификаторов / В. А. Абызов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 4/5. — С. 80–84. ■

Получено 23.03.15

© В. А. Абызов, Д. А. Речкалов,
С. Н. Черногорлов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



第九届先进陶瓷国际研讨会

The Ninth International Conference on High-Performance Ceramics

9-я Международная конференция по высокотехнологичной керамике (CICC)

4–7 ноября 2015 г.

г. Гуилинь, Китай

www.ccs-cicc.com/CICC-9

Д. Т. Н. В. В. Кузин (✉), Д. Т. Н. С. Н. Григорьев, К. Т. Н. М. Ю. Фёдоров,
М. Р. Портной, Е. А. Остриков

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

УДК 621.924.93:666.3

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ КЕРАМИКИ ВОК71

В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что под воздействием импульсного лазерного излучения существенно изменяется состояние поверхности высокоплотной керамики, причем технологические режимы существенно влияют на геометрические параметры единичного трека и морфологию новой поверхности.

Ключевые слова: высокоплотная керамика, импульсное лазерное излучение, трек, абляция, морфология поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Исследование воздействия лазерного излучения на поверхность керамики является весьма актуальным в связи с перспективой создания новых технологий эффективной обработки этих высокотвердых поликристаллических материалов [1]. Особую важность в этом направлении имеет разработка метода модификации поверхностного слоя керамики, обеспечивающего снижение уровня его дефектности [2]. В общем случае воздействие лазерного излучения, создающего на малом участке высокую плотность теплового потока, на поверхность материала характеризуется следующими взаимосвязанными процессами: поглощением энергии, нагревом, расплавлением и испарением материала [3]. Эти и другие сопутствующие явления хорошо изучены для случая взаимодействия лазерного импульса с поверхностью металлов [4, 5]. Однако физика взаимодействия лазерного излучения с керамическими материалами исследована в значительно меньшем объеме, и современные представления о явлениях, протекающих в их поверхностном слое при лазерной абляции, необходимо дополнять новыми данными. Эта задача частично решена выводами работ [6–8], в которых проанализировано состояние поверхности керамики на основе нитрида кремния, оксида алюминия и оксида циркония после лазерного воздействия. В настоящей работе поставлена цель — исследование воздействия импульсного лазерного

излучения на поверхность высокоплотной оксидно-карбидной керамики.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполняли с использованием технологического лазера модели U-15, имеющего твердотельный источник на основе кристалла Nd:YVO_4 с непрерывной диодной накачкой. Лазерный излучатель генерирует луч с длиной волны $\lambda = 1064$ нм и длительностью импульса $\tau \approx 7$ нс при частоте излучения 10 кГц. Калибровкой обеспечивали диаметр пятна фокусировки $d_{\text{л}} \sim 40$ мкм на поверхности эталонного образца, который оставался неизменным при проведении экспериментов. На керамических образцах создавали (обрабатывали) единичные треки (рис. 1, б) длиной 4,5 мм. Технологические режимы импульсного лазерного воздействия изменяли в широком диапазоне: мощность P лазерного импульса

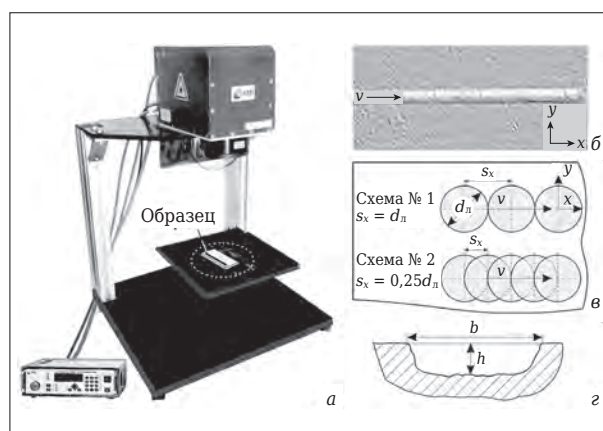


Рис. 1. Общий вид технологической лазерной установки (а), 3D-фрагмент обработанного единичного трека (б), схемы обработки (в) и профиль трека (z)

✉
В. В. Кузин
E-mail: kyzena@post.ru

1–15 Вт, шаг s_x перемещения лазерного луча по оси x 10–50 мкм, частота f следования импульсов 10–100 кГц, число n импульсов в пачке 1–30, число проходов N в цикле обработки 1–25. Относительная скорость v растрового сканирования не изменялась ($v = 100\%$) во всех экспериментах. В качестве образцов использовали образцы из оксидно-карбидной керамики ВОК71 размерами 12,7×12,7×4 мм с шероховатостью исходной поверхности $Ra = 0,1$ мкм.

Использовали две схемы лазерной обработки — без перекрытия и с перекрытием пятен от лазерного луча (рис. 1, в). В схеме №1 обработку осуществляли без перекрытия пятен от лазерного луча за счет того, что расстояние между центрами соседних пятен от лазерного луча составляло 40 мкм и более. В схеме №2 присутствовало перекрытие соседних пятен от лазерного луча, так как расстояние между центрами соседних пятен от лазерного луча изменяли от 10 до 40 мкм. После лазерной обработки образцы подвергали ультразвуковой мойке в установке «Powersonic».

Глубину h и ширину b единичного трека (рис. 1, г) измеряли с использованием профи-

лограф-профилометра «Hommel Tester T800». Средние значения этих геометрических параметров единичного трека определяли по результатам пяти измерений. Морфологию поверхности сформированного единичного трека исследовали с использованием оптического микроскопа «Olympus BX51M» и сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3LMH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные эксперименты по облучению керамических образцов показали, что образование единичных треков с четко выраженной формой и измеримой глубины стабильно происходит при мощности лазерного излучения $P = 5$ Вт. Ниже этого уровня мощности на поверхности образцов формируются только кратеры от лазерных импульсов, что объясняется недостаточной энергией для испарения поверхностного слоя керамики. С постепенным увеличением P до 5 Вт отдельные кратеры преобразуются в единичный трек в результате абляции поверхностного слоя керамического образца по траектории перемещения лазерного луча (вдоль оси x) с образованием новой поверхности.

С учетом одинаковой структуры и морфологии поверхности исходных керамических образцов, использованных в экспериментах, считали, что геометрические параметры трека и морфология новой поверхности зависят только от технологических режимов импульсного лазерного воздействия. Их существенное влияние на макрогеометрию трека иллюстрирует рис. 2, на котором показана центральная часть единичного трека, сформированного на поверхности керамики при P 5, 10 и 15 Вт, $s_x = 40$ мкм, $f = 30$ кГц, $n = 1$ импульс и $N = 1$ проход. Видно, что увеличение P приводит к заметному росту ширины единичного трека. В детализированном виде результаты исследования влияния P на геометрические параметры трека, сформированного при использовании двух схем обработки, показаны на рис. 3. Анализ результатов этого эксперимента позволяет отметить следующие факты.

Во-первых, повышение P приводит к увеличению h и b трека, обработанного по обеим схемам. Во-вторых, b трека, сформированного на любом режиме обработки, превосходит диаметр пятна фокусировки ($d_{\text{л}} \sim 40$ мкм). Например, при обработке лазерным импульсом с $P = 5$ Вт b трека превышает в 1,3 и 1,4 раза $d_{\text{л}}$ при схемах обработки №1 и 2 соответственно. При обработке лазерным импульсом с

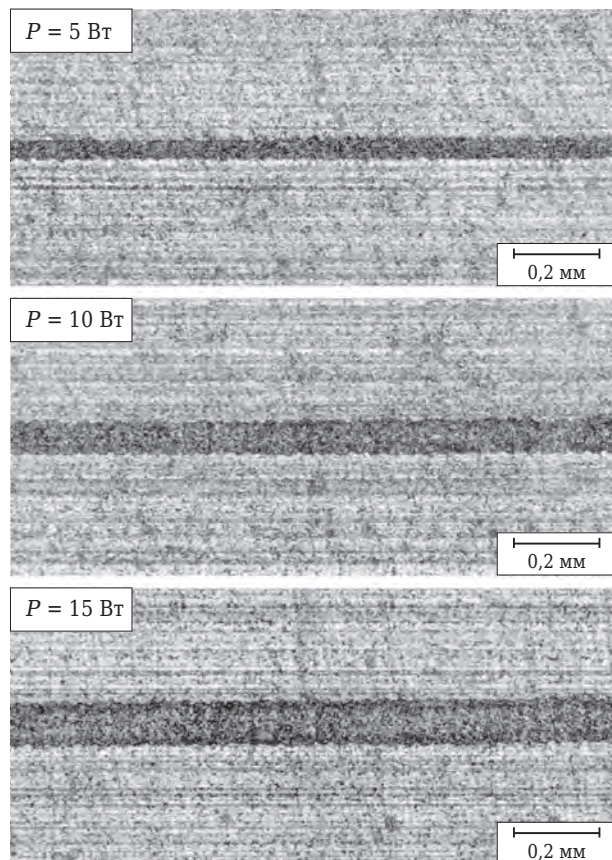


Рис. 2. Влияние мощности P лазерного импульса на общий вид центральной части единичного трека, сформированного на поверхности керамики ВОК71

$P = 15$ Вт b трека превышает более чем в 2,5 раза $d_{\text{л}}$ при обеих схемах обработки. В-третьих, при одинаковой степени влияния P на b трека при разных схемах обработки его h увеличивается более интенсивно с ростом P в случае обработки по схеме № 2 по сравнению с обработкой по схеме № 1. Например, при обработке с $s_x = 10$ мкм средние значения h составляют 4,2, 4,5 и 5,4 мкм, а b 55, 78 и 109 мкм при P 5, 10 и 15 Вт соответственно. В случае обработки с $s_x = 40$ мкм ($f = 30$ кГц, $n = 1$ импульс и $N = 1$ проход) средние значения h составляют 2,1, 2,4 и 2,9 мкм, а b 52, 75 и 104 мкм при P 5, 10 и 15 Вт соответственно. Заметим, что при обработке с $s_x = 10$ мкм формируется трек глубиной в 2 раза большей по сравнению с шириной трека, обработанного с $s_x = 40$ мкм. При этом разница в ширине треков, обработанных с использованием разных схем, составляет не более 5 %.

Влияние s_x на морфологию поверхности трека, обработанного при $P = 15$ Вт, $f = 30$ кГц, $n = 1$ импульс, $N = 1$ проход, иллюстрирует рис. 4. Видно, что при обработке с $s_x = 40$ мкм формируется достаточно однородная поверхность (см. рис. 4, а), на которой отсутствуют следы отдельных лазерных импульсов. Кромки, сформированные обработанной и исходной поверхностями, имеют крайне развитый вид, что свидетельствует о действии механизма разрушения керамики, сопровождающего процесс абляции поверхностного слоя образцов под действием импульсного лазерного излучения. При обработке с $s_x = 10$ мкм образуется четко структурированная поверхность, на которой имеются хорошо различимые следы в виде сегментов концентрических окружностей (см. рис. 4, а), образованных последовательными лазерными импульсами. В этом случае обработанную и исходную поверхности разделяет достаточно ровная кромка.

На рис. 4, в и г показаны особенности морфологического рисунка выделенных участков поверхности «дна» треков, сформированных при разных s_x . Видно, что при обработке с $s_x = 40$ мкм формируется неоднородная оплавленная поверхность с многочисленными выступами и впадинами сглаженной формы (см. рис. 4, в). Эта поверхность разделена многочисленными линиями, которые были идентифицированы как границы между соседними расплавленными зернами. Размеры этих структурных элементов обработанной поверхности несколько превышают размеры зерен в исходной структуре керамики. На поверхности имеются многочисленные кратеры размерами 0,1–1,0 мкм, свидетельствующие о выбросе ве-

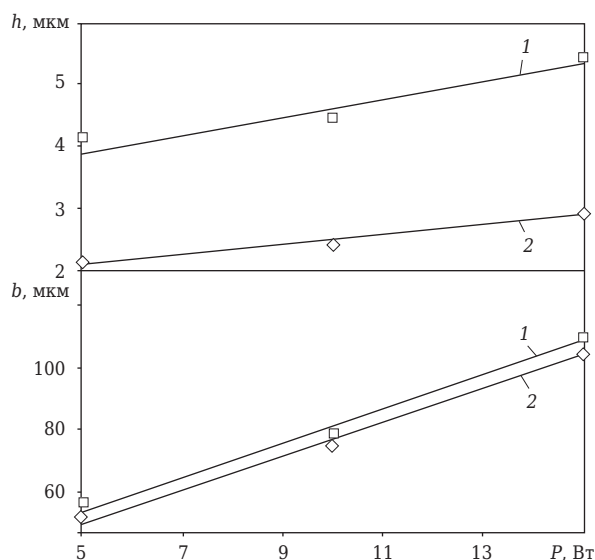


Рис. 3. Влияние мощности P лазерного импульса на средние значения глубины h и ширины b сформированного трека при $f = 30$ кГц, $n = 1$ импульс и $N = 1$ проход: 1 — $s_x = 10$ мкм; 2 — $s_x = 40$ мкм

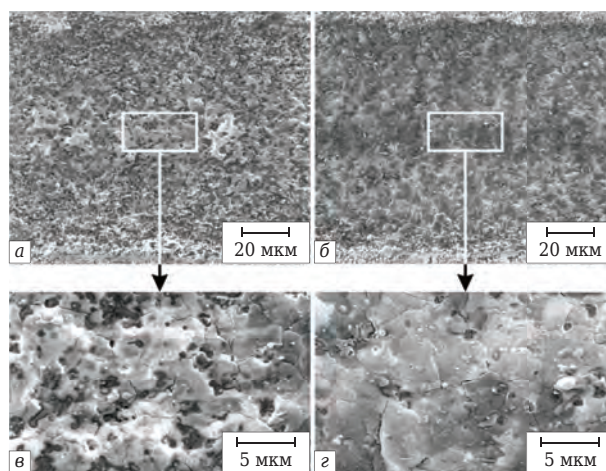


Рис. 4. Морфология поверхности трека на керамике BOK71 после импульсной лазерной обработки на режимах: $P = 15$ Вт, $f = 30$ кГц, $n = 1$ импульс, $N = 1$ проход, $s_x = 40$ мкм (а, в), $s_x = 10$ мкм (б, г)

щества из «подповерхностного» слоя керамики во время лазерной обработки. На отдельных выступах и впадинах обнаружены капли размером до 1 мкм, причем на выступах эти капли имеют приплюснутую форму.

При обработке с $s_x = 10$ мкм (см. рис. 4, г) на поверхности «дна» треков образуется однородная пленка расплавленной керамики, которая разделяется выраженными границами между соседними расплавленными зернами. Размеры этих зерен значительно превышают размеры этих элементов поверхности, сформировавшихся в предыдущем случае обработки. Также на поверхности имеются кратеры, но их число меньше, а размеры больше по сравнению с им-

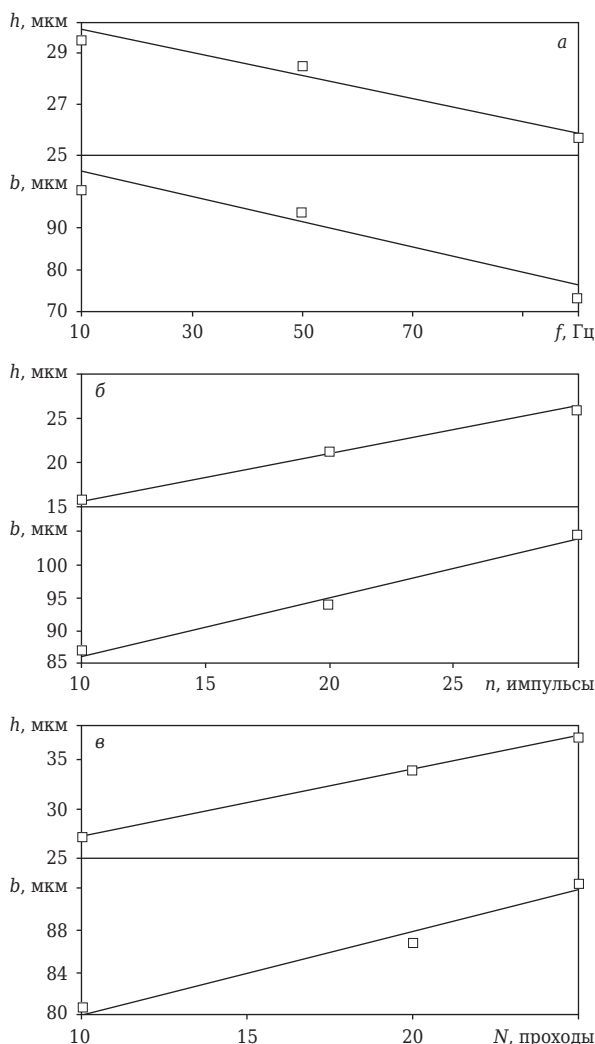


Рис. 5. Влияние f (а), n и N на средние значения h и b единичного трека

пульсной лазерной обработкой с $s_x = 40$ мкм. Шаровидные капли достаточно равномерно распределены по поверхности. Близко расположенные капли соединены «жгутиками» под действием сил поверхностного натяжения.

На рис. 5 показаны зависимости, характеризующие влияние частоты f следования импульсов, числа n импульсов в пачке и числа проходов N в цикле обработки на средние значения глубины h и ширины b обработанного трека. Установлено, что увеличение f приводит к уменьшению h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $n = 1$ импульс и $N = 1$

проход (см. рис. 4, а). Средние значения h составляют 29,5, 28,5 и 25,7 мкм, а средние значения b 99, 93 и 73 мкм при f 10, 50 и 100 кГц соответственно. Увеличение n также приводит к увеличению h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $f = 30$ кГц и $N = 1$ проход (см. рис. 4, б). Средние значения h составляют 15,97, 21,52 и 26,17 мкм, а средние значения b 87, 94 и 104 мкм при $n = 10, 20$ и 30 импульсов в пачке соответственно. Увеличение N приводит к росту h и b трека, обработанного при $P = 12$ Вт, $s_x = 10$ мкм, $f = 30$ кГц и $n = 1$ импульс (см. рис. 4, в). Средние значения h составляют 27,25, 33,97 и 37,47 мкм, а средние значения b 80, 86 и 92 мм при N 10, 20 и 25 проходов соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных экспериментальных исследований установлено, что под воздействием импульсного лазерного излучения существенно изменяется состояние поверхности высокоплотной керамики, причем технологические режимы оказывают существенное влияние на геометрические параметры единичного трека и морфологию новой поверхности. Образование единичного трека четко выраженной формы и измеримой глубины происходит при мощности лазерного импульса 5 Вт и выше, причем его ширина превосходит диаметр пятна фокусировки на всех режимах обработки. Увеличение P , s_x , n и N приводит к росту h и b обработанных треков, а повышение f уменьшает эти геометрические параметры. Технологические режимы импульсной лазерной обработки модифицируют структуру поверхностного слоя керамики в результате действия взаимосвязанных процессов. На поверхности керамики формируется слой расплавленного материала, морфология которого зависит от энергетической характеристики лазерного импульса.

* * *

Данные прикладные научные исследования проведены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (Уникальный идентификатор проекта — RFMEFI57414X0003).

Библиографический список

1. **Samant, Anoop N.** Laser machining of structural ceramics — A review / Anoop N. Samant, Narendra B. Dahotre // J. Europ. Ceram. Soc. — 2009. — Vol. 29. — P. 969–993.
2. **Kuzin, V.** Surface defects formation in grinding of silicon nitride ceramics / V. Kuzin, S. Grigoriev, S. Fedorov, M. Fedorov // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752, 753. — P. 402–406.

3. **Григорьянц, А. Г.** Основы лазерной обработки материалов / А. Г. Григорьянц. — М. : Машиностроение, 1989. — 304 с.
4. **Веденов, А. А.** Физические процессы при лазерной обработке материалов / А. А. Веденов, Г. Г. Гладуш. — М. : Энергоатомиздат, 1985. — 208 с.
5. **Вейко, В. П.** Взаимодействие лазерного излучения с веществом (силовая оптика) / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков [и др.] ; под ред. В. И. Конова. — М. : Физматлит, 2008. — 312 с.
6. **Laude, L. D.** Excimer laser ablation of Y-SiAlON / L. D. Laude, Ch. Ogeret, A. Jadin, K. Kolev // Applied Surface Science. — 1998. — Vol. 127–129. — P. 848–851.

7. **Ho, Ching-Yen.** Ablation of aluminum oxide ceramics using femtosecond laser with multiple pulses / Ching-Yen Ho, Yu-Hsiang Tsai, Cheng-Sao Chen, Mao-Yu Wen // Current Applied Physics. — 2011. — № 11. — P. 301–305.

8. **Kuzin, V.** Surface Modification of Zirconia (Y-TZP) Ceramics Induced by Pulsed Laser Machining / V. Kuzin, S. Grigoriev, M. Fedorov [et al.] // Applied Mechanics and Materials. — 2015. — Vol. 752, 753. — P. 481–484. ■

Получено 15.05.15

© В. В. Кузин, С. Н. Григорьев, М. Ю. Фёдоров,
М. Р. Портной, Е. А. Остриков, 2015 г.

К. х. н. **И. Ю. Рощупкина**¹, к. т. н. **Е. С. Абдрахимова**¹ (✉), к. ф.-м. н. **А. К. Кайракбаев**²,
д. т. н. **В. З. Абдрахимов**³, **А. В. Колпаков**³

¹ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет)», г. Самара, Россия

² Казахско-русский международный университет, г. Актобе, Казахстан

³ ФГБОУ ВПО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 669.2.004.82:666.76.043.1

ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ НАПРАВЛЕННОЙ СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ФУТЕРОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ФОСФАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ

Исследовано влияние отходов Самарского металлургического завода на физико-механические показатели и формирование структуры жаростойкого композита на основе фосфатных связующих. Проанализированы разработки и представлены результаты исследований по созданию новых бесцементных жаростойких композитов для футеровки тепловых агрегатов. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов природного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 50 до 100 нм и зависит от условий образования.

Ключевые слова: жаростойкий композит, высокоглиноземистые отходы, шлам щелочного травления, фосфатные связующие, алюмокальциевый шлам, карбонатный шлам, тепловые агрегаты, футеровка.

Еще в 1992 г. в Рио-де-Жанейро была принята концепция устойчивого развития цивилизации, которую приняли 178 стран мира. Данная концепция призывает к необходимости максимального использования промышленных отходов и создания малоотходных технологий. Ухудшение экологической обстановки металлургией не без основания связано с загрязнением атмосферы, но его не следует и преувели-

чивать. В выбросах оксида серы мировой вклад металлургии составляет 15 % (более половины из них дает цветная металлургия), столько же — химия, лидирует энергетика (70 %).

Неограниченными возможностями наиболее полного использования отходов обладает отрасль, производящая строительные материалы [1–3]. Это объясняется крупными масштабами строительного комплекса, его материалоемкостью и номенклатурой изделий. Большинство отходов производств по своему составу и свойствам близки к природному сырью, применяемому для производства строительных материалов [2]. Большая часть отходов произ-



Е. С. Абдрахимова
E-mail: 3375892@mail.ru

Таблица 1. Оксидный химический состав компонентов

Шлам	Содержание, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	Δm _{прк}
Алюмощелочной	1–2	46,80	1,4	1,2	2,80	0,80	9,80	35,5
Карбонатный	4–5	8,20	0,7	38,6	8,30	–	1,20	38,9
Алюмокальциевый	8–9	14,84	0,8	26,3	8,26	1,58	1,36	38,7
Щелочного травления в обожженном при 1000 °С состоянии	2–3	88,40	2,3	1,8	1,30	–	3,40	–

водств может использоваться в качестве основного сырья или корректирующих компонентов при изготовлении материалов общестроительного и специального назначения.

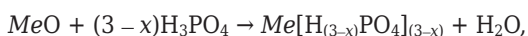
Как показали исследования, наибольшая долговечность футеровок, изготовленных из жаростойких бетонов, может быть достигнута за счет применения в массах химических связующих. Кроме того, химические связующие позволяют использовать в композитах до 85 % отходов производств. К химическим связующим, применяемым в жаростойких бетонах, относятся жидкое стекло, силикат-глыба (прозрачный стекловидный сплав щелочных силикатов — полуфабрикат жидкого стекла) и фосфорные связки.

В наших работах [1–5] представлены принципы получения безобжиговых огнеупорных композитов с повышенными сроками службы в качестве футеровочного материала. Применительно к жаростойким бетонам, относящимся к безобжиговым многокомпонентным композитам, использование данных принципов открывает широкие возможности по созданию новых футеровочных материалов с заданными свойствами. За последние годы все большее применение находят фосфатные вяжущие на основе фосфорных кислот, преимущественно ортофосфорной (H₃PO₄). Их получают при затворении ортофосфорной кислотой порошков оксидов металлов: алюминия, хрома, титана, меди, магния, железа. Установлено, что основным фактором, определяющим возможность применения оксидов и гидроксидов для производства фосфатных связующих, является тепловой эффект реакций растворения оксидов и гидроксидов поливалентных металлов [2]. Обобщенная схема растворения гидроксидов поливалентных металлов:



где $x = 1, 2$, а $n = 2, 3$,

оксидов двухвалентных металлов:



где $x = 1, 2$.

Фосфатные вяжущие, имеющие высокую прочность после твердения, способны увели-

чить прочность при нагревании. Они обладают высокой термостойкостью, и многие из них характеризуются повышенной огнеупорностью (алюмофосфатные 1750 °С, хромофосфатные 2100 °С).

Результаты химических анализов показали, что на предприятиях Самарской обл. образуются ежегодно сотни тысяч тонн высокоглиноземистых отходов, в которых содержание Al₂O₃ составляет 40–50 %. В публикации [1] показано, что глиноземсодержащий шлам щелочного травления целесообразно использовать в производстве жаростойких композитов на основе фосфатных связующих. В качестве фосфатных связующих использовали ортофосфорную кислоту H₃PO₄ в чистом виде, но можно использовать однозамещенный фосфорнокислый алюминий Al(H₂PO₄)₃, двухзамещенный фосфорнокислый алюминий Al₂(H₂PO₄)₃, хромоалюминий фосфорнокислый или алюмохромофосфатное связующее (АХФС) с общей формулой Cr_nAl_{4-n}(H₂PO₄)₂, где $n = 1, 2, 3$ [1–5].

Шлам щелочного травления алюминия является отходом Самарского металлургического завода [6–10]. На данном предприятии техногенные отходы в основном представлены шламом щелочного травления алюминия и его сплавов (алюмощелочным); шламом систем водоочистки (карбонатным); алюмокальциевым шламом, представляющим собой смесь первых двух. Эти виды техногенных отходов целесообразно применять в качестве сырьевых компонентов для получения жаростойких композитов на основе фосфатных связок взамен дорогостоящих компонентов, таких как Al(OH)₃, CaCO₃, MgCO₃, так как исследуемые шламы по химическому составу представлены карбонатом кальция CaCO₃ и гидроксидом алюминия Al(OH)₃. Химический состав шламов представлен в табл. 1.

Травление алюминия и алюминиевых сплавов

Алюминий и его сплавы чаще всего травят в растворе, содержащем 50–150 г/л едкого натра, нагретом до 50–70 °С. Продолжительность

Таблица 2. Составы для получения жаростойкого композита

Состав	Компонент	Содержание компонента, мас. %
1	Алюмощелочной шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
2	Карбонатный шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
3	Алюмокальциевый шлам	85
	H ₃ PO ₄	15
4	Шлам щелочного травления в обожженном при 1000 °С состоянии	85
	H ₃ PO ₄	15

травления в зависимости от состояния поверхности и концентрации едкого натра составляет 0,5–1,5 мин. Травление алюминия и его сплавов связано с уменьшением начальных размеров деталей, что особенно следует учитывать при обработке плакированных деталей и деталей, имеющих жесткие допуски. В последнем случае травление производят в растворах с меньшей концентрацией едкого натра [6–10]. В результате травления алюминия в едком натре образуется алюминат натрия и выделяется водород. Алюминий растворяется в едком натре с выделением водорода и формированием составного алюмината, который существует только в щелочном растворе. Происходящая в этом случае реакция может быть записана двумя способами:



Интенсивное выделение водорода свидетельствует о быстром растворении алюминия и может служить сигналом для выгрузки деталей из раствора. После регенерации щелочей из отработанных травильных растворов осаждаются осадок — глиноземсодержащий шлам, концентрирующийся на дне ванны и постепенно кристаллизующийся. Шламы этой группы от-

личаются высоким содержанием Al₂O₃, что при его использовании в составах керамических масс способствует значительному повышению термостойкости изделий. Отличительной особенностью шламов обработки алюминия и его сплавов от других отощителей является их высокая степень дисперсности. Положительным следствием высокой дисперсности шлама (9000–10000 см²/г) является его большая пластичность (число пластичности 8–12). Шлам растворяется в фосфорной кислоте. На основе ортофосфорной кислоты и алюмосодержащего шлама щелочного травления можно получить ряд алюмофосфатных связок (АФС), которые, как правило, образуются по следующим реакциям:

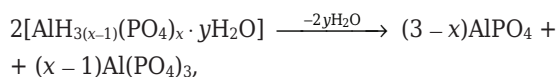


(однозамещенный фосфат алюминия),

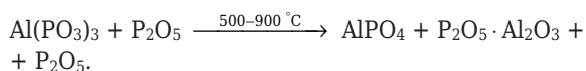


(двухзамещенный фосфат алюминия).

Большинство кислых ортофосфатов алюминия при нагревании превращаются по следующей схеме:



Температуры фазовых превращений Al(H₂PO₄)₃ могут быть следующими:



Авторами настоящей статьи запатентован способ обогащения шлама щелочного травления оксидом алюминия. Способ основан на предварительном обжиге при 950–1000 °С [11]. Оксидный химический состав обожженного алюмосодержащего шлама представлен

Таблица 3. Физико-механические показатели жаростойкого композита (бетона) после твердения и нагревания до 1200 °С

Показатели	Значение показателя состава			
	1	2	3	4
Термостойкость, °С	14	8	12	18
Предел прочности при сжатии, МПа	48	34	45	58
Кислотостойкость, %	96,7	95,5	96,1	97,2
Огнеупорность, °С	1690	1510	1620	1740
Температура под нагрузкой 0,2 МПа, °С	1550	1480	1520	1680

в табл. 1. Поэлементный химический состав обожженного шлама, мас. %: О 54,8, (Al + Ti) 41,4, Mg 0,2, Na 1,8, Ca 0,2, Fe 0,4, Si 0,5, К 0,7. Оксид алюминия замедляет схватывание ортофосфорной кислоты и переводит ее в алюмофосфатное связующее.

Высокая химическая стойкость модифицированных фосфатами алюмосиликатных и высокоглиноземистых огнеупоров обуславливается уменьшением общей пористости и образованием в порах в процессе нагрева стабильного алюмофосфата AlPO_4 , инертного по отношению к кислым и основным средам. Технологический процесс производства бесцементного жаростойкого композита (бетона) и изготовления изделий и конструкций из него включает приготовление формовочной массы, формование изделий и термообработку. Следует отметить, что для своего затвердения и набора марочной прочности жаростойкие композиты (бетоны) требуют особой термообработки. Режим термообработки для композитов на ортофосфорной кислоте с компонентами, представленными в табл. 2: нагревание до 2000°C с подъемом температуры до 200°C со скоростью 60°C/ч и до 2000°C — со скоростью 150°C/ч , выдержка в течение 4 ч, охлаждение вместе с печью.

Для изготовления жаростойкого композита в качестве связующего использовали ортофосфорную кислоту в чистом виде по ГОСТ 6552, норма — чистый (ч.) (по данным Общероссийского классификатора продукции 26 1213 0021 10). Массовая доля ортофосфорной кислоты не менее 85 %, плотность не менее $1,69\text{ г/см}^3$. В табл. 3 представлены физико-механические показатели жаростойкого композита. Как видно из табл. 3, жаростойкий композит на основе отходов цветных металлов имеет высокие показатели. Повышенная химическая стойкость фосфатных материалов объясняется специфической структурой ортофосфатов, у которых расположенные на поверхности тетраэдры PO_4 обращены в сторону расплава кислородом, связанным с центральным атомом Р двойной связью и поэтому полностью пассивированным (рис. 1) [2, 4, 5]. На фрагменте структуры ортофосфатов видно, что на поверхности структурной группы располагаются ионы кислорода с полностью компенсированным зарядом. Эти соображения подтверждаются результатами наблюдений за поведением отдельных бетонных элементов футеровок печей для плавки алюминиевых сплавов. В связи с этим жаростойкие бетоны на фосфатных связующих из-за дороговизны следует применять в крайне редких случаях, т. е. в футеровках тепловых

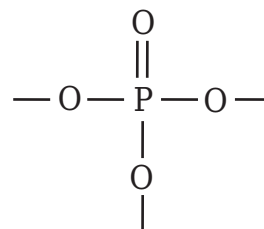


Рис. 1. Фрагмент структуры ортофосфатов

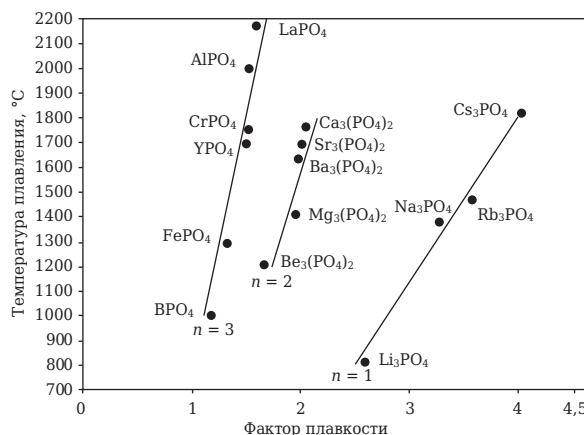


Рис. 2. Зависимость температуры плавления фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик

агрегатов с высокими химической агрессивностью и температурой. Повышенные физико-термические показатели фосфатных связующих гарантируют им высокие температуры плавления конечных высокотемпературных фаз (фосфатов металлов).

На рис. 2 показаны зависимости температуры плавления некоторых фосфатов металлов от их структурно-энергетических характеристик [2, 4, 5]. Кислые АФС типов $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ и $\text{Al}_2(\text{HPO}_4)_3$ оказались реакционно-активными жидкостями — модификаторами не только штучных керамических огнеупоров, но и огнеупорных композитов (жаростойких бетонов гидравлического твердения). Процесс структурно-химической модификации заключался в нагнетании водорастворимых фосфатных связок в поры огнеупорных композитов. При этом можно использовать практически все технологические приемы при изготовлении так называемых бетонополимеров [2, 4, 5].

Как видно из табл. 1 и 2, после обжига исследуемые отходы значительно обогащаются алюминием. Наши исследования показали, что использование исследуемых отходов на основе фосфатных связующих позволяет получить жа-

ростойкие композиты и кислотоупоры с высокими физико-механическими показателями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние отходов Самарского металлургического завода на физико-механические показатели и формирование структуры жаростойкого композита на основе фосфатных связующих. Проанализированы разработки и представлены результаты исследований по созданию новых бесцементных жаростойких композитов для футеровки тепловых агрегатов. Шламовые отходы отличаются от высокодисперсных порошкообразных материалов при-

родного и техногенного происхождения наноразмерностью, которая находится в пределах от 50 до 100 нм и зависит от условий образования.

В целом использование высокоглиноземистого нанотехногенного сырья в композиции с фосфатными связками позволяет получать целый комплекс материалов специального назначения: жаростойкие бетоны и растворы, жидкие фосфатные связки и т. д. Эти материалы с экологической точки зрения могут быть востребованы непосредственно на тех же предприятиях, где они образовались, что является значительным шагом к переходу к безотходным технологиям.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Композиция для изготовления жаростойких композитов с применением алюмохромистых отходов травления алюминиевых сплавов / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материалы V Всероссийской научно-практической конференции «Кадастр и геоинформационные технологии в управлении городским хозяйством. Самара, 2013. — С. 9–12.

2. **Хлыстов, А. И.** Экологические и практические аспекты использования пиритных огарков и высокоглиноземистых отходов нефтехимии в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З. Абдрахимов, И. В. Ковков // Огнеупоры и техническая керамика. — 2009. — № 4/5. — С. 35–42.

3. **Абдрахимов, В. З.** Использование железосодержащих и высокоглинистых техногенных образований в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов // Строительный вестник Российской инженерной академии. — 2010. — Вып. 11. — С. 108–115.

4. **Абдрахимов, В. З.** Использование техногенных образований в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / В. З. Абдрахимов, А. И. Хлыстов, В. К. Семёнычев // Новые огнеупоры. — 2010. — № 5. — С. 53–59.

Abdrakhimov, V. Z. Use of technogenic formations in the production of unfired refractory composites / V. Z. Abdrakhimov, A. I. Khlystov, V. K. Semenychev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2010. — Vol. 51, № 3. — P. 212–218.

5. **Хлыстов, А. И.** Экологические аспекты использования пиритных огарков в производстве безобжиговых огнеупорных композитов / А. И. Хлыстов, В. З.

Абдрахимов, И. В. Ковков [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2009. — Т. 16, № 2. — С. 81–83.

6. **Абдрахимов, В. З.** Применение алюмосодержащих отходов в производстве керамических материалов различного назначения / В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 13–23.

Abdrakhimov, V. Z. Use of aluminum-containing waste in production of ceramic materials for various purposes / V. Z. Abdrakhimov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2013. — Vol. 54, № 1. — P. 7–16.

7. **Пат. РФ 2387614. С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 11.01.09; опубл. 27.04.10, Бюл. № 12.

8. **Пат. РФ 2385304 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для получения кислотоупоров / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 09.12.09; опубл. 27.03.10, Бюл. № 9.

9. **Пат. РФ 2443654 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления клинкерных изделий / Абдрахимова Е. С., Абдрахимов В. З.; заявл. 23.06.10; опубл. 27.02.12, Бюл. № 6.

10. **Пат. РФ 2412130 С 1 С 04 В 33/132.** Керамическая масса для изготовления керамического кирпича / Абдрахимов В. З., Ковков И. В., Абдрахимова Е. С.; заявл. 15.10.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5.

11. **Пат. РФ 2394790 С 1 С 04 В 33/138.** Способ получения кислотоупорных плиток / Абдрахимов В. З.; заявл. 01.04.09; опубл. 20.07.10, Бюл. № 5. ■

Получено 17.12.14

© И. Ю. Рошупкина, Е. С. Абдрахимова,
А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов,
А. В. Колпаков, 2015 г.

Обзорная статья

К. т. н. А. С. Нилов¹, к. т. н. В. И. Кулик¹, д. т. н. А. П. Гаршин² (✉)

¹ Балтийский государственный технический университет «ВОЕНМЕХ», Санкт-Петербург, Россия

² ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет», Санкт-Петербург, Россия

УДК 666.762.81:621.83.059.1

АНАЛИЗ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОРМОЗНЫХ КОЛОДОК ДЛЯ ВЫСОКО-НАГРУЖЕННЫХ ТОРМОЗНЫХ СИСТЕМ С ДИСКАМИ ИЗ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Приведен анализ основных тенденций, существующих в технологии производства современных фрикционных материалов и тормозных колодок с использованием керамических материалов (керамоматричных композитов — КМК) в высоконагруженных автомобильных тормозных системах на основе тормозных дисков из КМК с SiC-матрицей, армированной углеродными волокнами. Для сравнения также подробно анализируется ряд других материалов и технологий, используемых для изготовления тормозных систем.

Ключевые слова: керамические материалы, фрикционные керамические материалы, тормозные диски, тормозные колодки, керамоматричные композиты (КМК), композиты с SiC-матрицей, полимерные композиционные материалы, металлокомпозиты, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), газо- и жидкофазные процессы получения УУКМ и КМК.

ВВЕДЕНИЕ

Тормозные системы являются одними из важнейших систем автомобильного, железнодорожного и авиационного транспорта. Элементы тормозных систем должны обеспечивать долговременность срока эксплуатации, независимость трибологических характеристик от температурных и погодных условий, стабильность при длительных сроках эксплуатации тормозных систем, малозумность и комфорт процесса торможения и т. д. Эти требования главным образом определяются комплексом физико-механических, теплофизических и трибологических характеристик материалов фрикционной пары.

Пара трения в автомобиле состоит, как правило, из тормозного диска и тормозных колодок, накладок и т. д. Тормозные диски в основном изготавливают из серого чугуна, различных марок сталей, титановых сплавов и композиционных материалов с металлической, углеродной и керамической матрицами, армированными абразивными порошковыми материалами, углеродными и керамическими волокнами. Вместе

с тем перечень материалов и композиций для тормозных дисков достаточно ограничен.

В отличие от тормозных дисков для тормозных колодок, производимых различными фирмами, базовый выбор материалов и, самое главное, количество различного рода добавок определяют огромное количество типов тормозных колодок. Тем не менее рецептуры и технологии формования фрикционных колодок являются, как правило, самой закрытой частью производственного процесса и в открытой печати практически не публикуются [1]. Причем фирмы-изготовители, как правило, разрабатывают их под соответствующие материалы тормозных дисков, температурные режимы и характер торможения, минимальность износа фрикционной пары, сроки эксплуатации, минимальную зависимость от погодных условий, экологичность и экономичность производства и эксплуатации, комфорт вождения автомобиля и его обслуживания и др. Среди крупнейших мировых производителей тормозных колодок можно отметить «Federal Mogul», «Honeywell», «TMD Friction», TRW, «Allied Signal», «Ferodo» (основатель — Великобритания), «Otto Zimmermann» (основатель — Германия), «Masuma» (Япония), «Hankook FRIXA» (Южная Корея), EBC, «Brembo Group» (главный офис в Италии, тормозные системы для



А. П. Гаршин

E-mail: apgarshin@gmail.com

автомобилей Porsche и Ferrari), ATE, «Akebono Roadhouse», «Finwhale», «Bosch», «Lockheed», «Nisshinbo» (NBK), «Sumitomo», «Akebono» (Япония), «Kashiyama», LPR и др. В странах СНГ — АТИ, ТИИР, «МарКон» (г. Ярославль), завод «АККОР» (г. Набережные Челны), Нижегородский завод по производству тормозных колодок «ЮККА» (Россия); «Dafmi», «Best» (Украина), ГНУ ИПМ, ПРУП «Молодечный завод порошковой металлургии» (Беларусь) и др.

Сложные условия работы тормозных устройств в автомобильном, железнодорожном и авиационном транспорте (температура в зоне контакта тормозных колодок при экстренном торможении может достигать 1000–1200 °С) требуют поиска термостойких и износостойких материалов для создания нового поколения фрикционных материалов и тормозных систем современного транспорта. Одним из весьма перспективных материалов для этой цели могут служить керамические композиционные материалы (керамоматричные композиты — КМК), отличающиеся комплексом таких эксплуатационных свойств, как высокий коэффициент трения, повышенная износо-, коррозионно- и теплоустойчивость (температура успешной эксплуатации может достигать 1200 °С), невысокие плотность и ТКЛР, отсутствие шума при торможении.

Общей тенденцией развития и совершенствования современных транспортных средств являются повышение мощности и увеличение скорости движения. Это приводит к тому, что температура в зоне трения фрикционной пары в условиях экстренного торможения может превышать 1200 °С. Эти обстоятельства постоянно стимулируют исследования по созданию новых типов фрикционных материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками. Среди фрикционных материалов последнего поколения, которые потенциально могут быть использованы в высоконагруженных системах торможения, особое место занимают керамические композиционные материалы (керамоматричные композиты — КМК) с карбидкремниевой матрицей, армированной углеродными и другими типами волокон [2]. В настоящее время фрикционные КМК начинают активно применяться для производства тормозных дисков. Одна из важнейших проблем при разработке эффективных тормозных систем на основе тормозных дисков из КМК заключается в подборе для них соответствующих тормозных колодок, которые могли бы выдерживать жесткие условия эксплуатации (нагрев выше 1000 °С и абразивный характер трибоконтакта) и при этом иметь комплекс высоких триботехнических, физико-механических, теплофизических, эко-

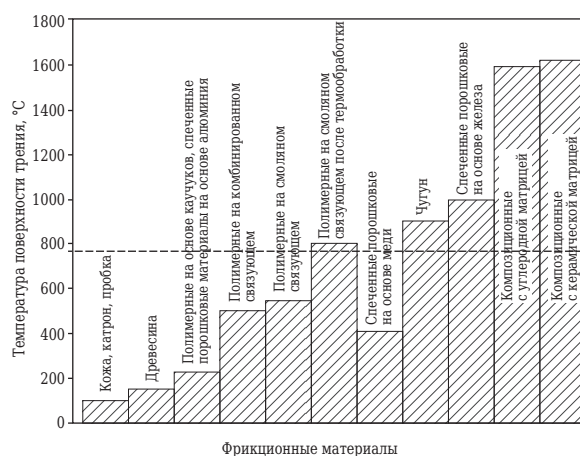


Рис. 1. Основные типы фрикционных материалов, применяемых в парах трения транспортных средств, и их эксплуатационные температурные диапазоны. Пунктирная линия — средний характерный температурный уровень эксплуатации пар трения с тормозным диском из КМК

логических и экономических характеристик. На рис. 1 показаны допустимые температурные диапазоны эксплуатации основных типов фрикционных материалов, применяемых в парах трения транспортных средств [3]. Из приведенного на рис. 1 перечня фрикционных материалов можно выделить следующие типы, которые по их температурному диапазону эксплуатации удовлетворяют требованиям к парам трения с тормозным диском из КМК: металлических, с металлической матрицей и с полимерной, углеродной и керамической матрицами. Цель данной работы — анализ особенностей этих типов фрикционных материалов для тормозных колодок и оценка возможности их использования в паре с тормозными дисками из КМК.

Фрикционные композиты с полимерной матрицей

До 90-х годов XX века производители тормозных колодок успешно применяли фрикционный композиционный материал на основе полимерной матрицы, армированной асбестовыми волокнами. Свойства асбеста гарантировали стабильный и достаточно высокий коэффициент трения, а высокий температурный порог (до 800 °С) допускал широкое поле эксплуатации материала. Однако из-за экологической опасности асбеста производство колодок с асбестовыми добавками неуклонно снижается. Хотя используемый в тормозных колодках длиноволокнистый хризотил-асбест не угрожает здоровью людей в отличие от разновидностей асбеста, относящихся к амфиболам [4]. Композиции с полимерной матрицей условно подразделяют на полиметаллические (с содержанием волокнистых и порошковых металлических добавок 30–70 %), малометаллические (с содержанием

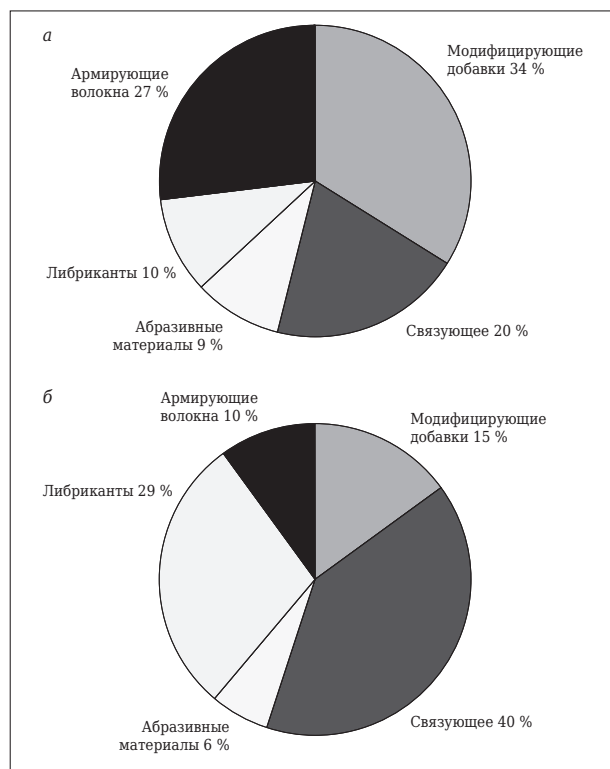


Рис. 2. Типовые составы композиций колодок на основе полимерной матрицы: *а* — по данным патента US 6080230; *б* — колодки фирмы «Ferodo»

металлических добавок 10–30 %) и безасбестовые органические (non-asbestos organic — NAO, или просто органические), в которых вместо металлических добавок используют органические и керамические волокнистые и порошковые материалы.

Фрикционные материалы с полимерной матрицей, как правило, содержат четыре типа компонентов: полимерные смолы, или компаунды, абразивные наполнители, модифицирующие добавки и различного рода армирующие материалы (рубленые волокна, войлок, сетка и т. д.) [5]. Некоторые типовые составы композиций тормозных колодок показаны на рис. 2 [6].

В качестве *полимерной связки*, как правило, используют каучуки (до 200 °С) и фенольные смолы или их модификации [6, 7], которые выдерживают температуру на поверхности трения до 400–450 °С. Небольшого повышения температур эксплуатации можно достичь за счет применения полиамидных смол типа АПИ-2, но они гораздо менее технологичны [8].

К основным типам *абразивных добавок* относятся порошки следующих материалов: SiO_2 , Al_2O_3 , SiC , B_4C , TiC , WC , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , MgO , ZrSiO_4 и др. [6, 7, 9, 10]. Как правило, используются абразивные материалы твердостью по Моосу от 7 до 9.

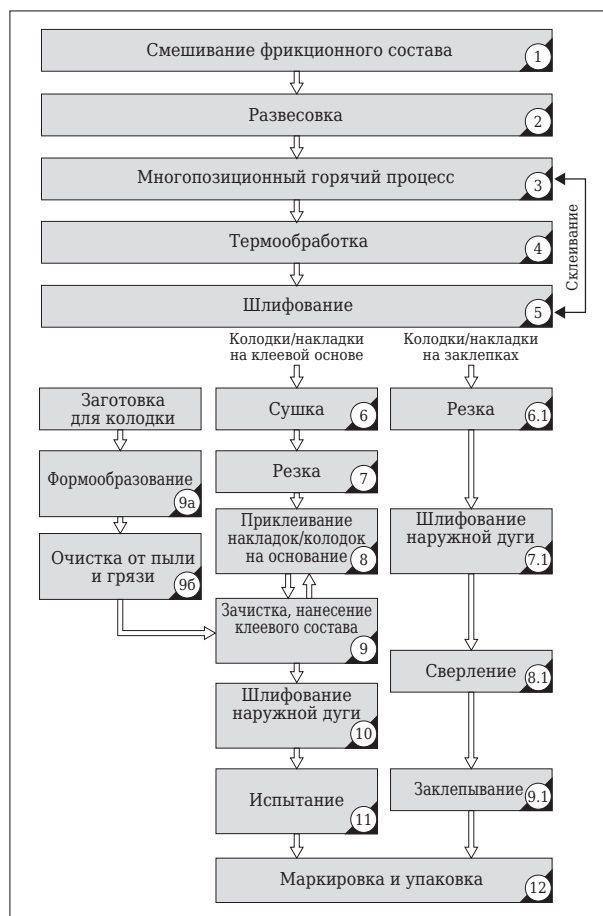


Рис. 3. Блок-схема типового технологического процесса получения автомобильных тормозных колодок на основе композиций с полимерной матрицей

Введение *модифицирующих добавок* направлено на решение широкого круга задач — образование пленки трения и стабилизацию самого процесса трения (либриканы), снижение износа, повышение коэффициента трения, теплостойкости и теплопроводности. Среди наиболее используемых модифицирующих добавок можно выделить CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , BaSO_4 , MoO_3 и либриканы — MoS_2 , графит, кокс, Sb_2S_3 , PbS , Cu_2S [6, 7, 10]. В качестве модифицирующих добавок можно использовать также металлические порошки — Fe , Cu , Al , Sb и др., которые, помимо решения задач повышения теплопроводности, создания пленки трения и снижения износа, могут выполнять роль абразивных добавок.

В качестве *армирующих материалов* используют металлические (например, Fe , Cu , сталь) и органические (арамидные и углеродные) волокна, керамические волокнистые материалы (микрофибра из K_2TiO_3 , $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (сепиолит), Al_2O_3 , стеклянные и базальтовые волокна) [6, 7, 9]. Волокнистые наполнители, помимо повышения прочности и жесткости ма-

териала колодки, как и металлические порошки, улучшают триботехнические и теплофизические характеристики фрикционного материала.

На рис. 3 показана типовая блок-схема технологического процесса получения автомобильных тормозных колодок на основе композиций с полимерной матрицей [11]. Основные стадии этого процесса — смешивание фрикционного состава, горячее прессование, соединение с металлической основой, механическая обработка. Изготавливаемый по этой схеме тип тормозных колодок нашел широкое применение для стальных тормозных дисков. Однако у них есть серьезное ограничение — низкая термостойкость и, соответственно, низкая износостойкость при высоких температурах на поверхности трения, которые даже с учетом химической или термической модификации материала связки не должны превышать 800 °С. Так, установлено, что при повышении температуры на поверхности колодок из композита на полимерной связке от 100 до 350 °С их износ возрастает более чем в 5 раз [12].

Вместе с тем имеется информация о применении тормозных колодок с полимерной матрицей в паре с тормозными дисками из КМК. Например, приводятся результаты исследования такой фрикционной пары с коэффициентом трения примерно 0,6 [13] (рис. 4). Однако получаемые в работе температуры на поверхности трения 100–120 °С, вполне допустимые для материалов с полимерной матрицей, все же не характерны для реальных условий эксплуатации тормозных систем с дисками из КМК. На рис. 5 показаны зависимости коэффициента трения фрикционной пары диск из КМК – полимерная колодка и традиционной пары диск из серого чугуна – полимерная колодка от давления и температуры [1]. Видно, что для диска из КМК фрикционная пара демонстрирует более стабильные триботехнические характеристики в диапазоне 100–500 °С.

Таким образом, тормозные колодки на основе композитов с полимерной матрицей, в принципе, могут быть использованы в паре с дисками из КМК, однако их практическое применение должно быть ограничено относительно малонагруженными тормозными системами.

Фрикционные композиты на основе металлической матрицы

Композиты с металлической матрицей еще часто называют металлокерамическими [9] или металломатричными [14]. Металломатричные тормозные колодки получают спеканием различного рода металлических порошков с фрикционными (абразивными) порошками и до-

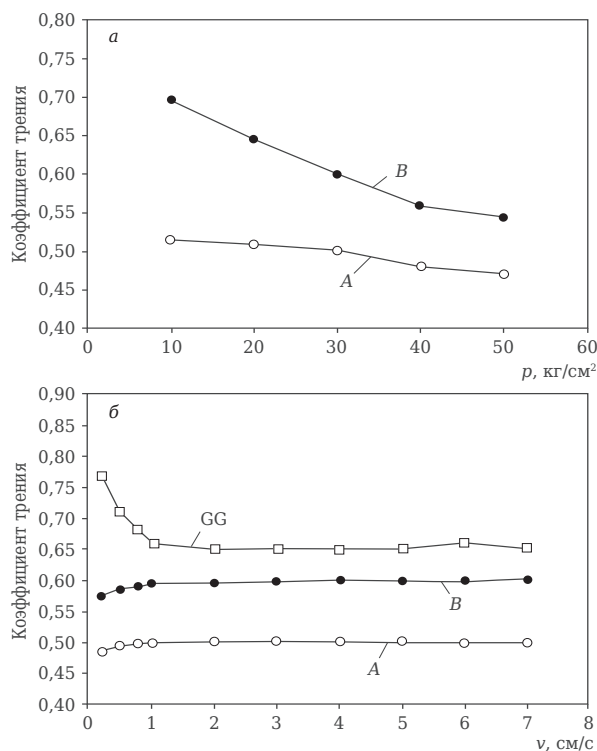


Рис. 4. Зависимости коэффициента трения фрикционной пары КМК – полимерный композит от давления p (а) и скорости v (б) по данным [13]; образцы А и В из КМК различаются содержанием остаточного углерода и кремния; GG — образец серого чугуна

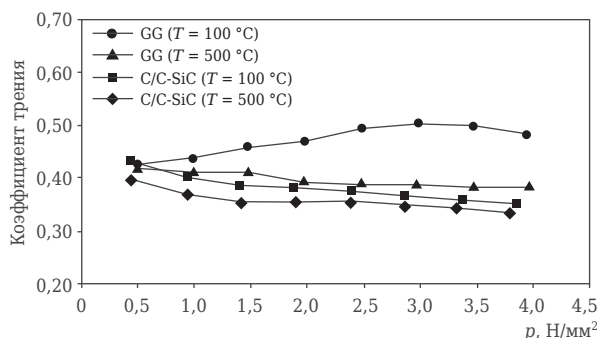


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения тормозных дисков на основе серого чугуна (GG) и КМК (C/C-SiC) в комбинации с полимерной тормозной колодкой от давления и температуры по данным [1]

бавками, стабилизирующими процесс трения и обеспечивающими отсутствие схватывания (либриканы). Наибольшее распространение получили материалы на основе железа и меди. Спеченные фрикционные материалы наиболее эффективно используют в тяжелонагруженных тормозных устройствах и фрикционных муфтах, что определяется их высокими износостойкостью, коэффициентом трения, теплоустойчивостью и теплопроводностью.

Фрикционные материалы на основе меди имеют, как правило, меньшие коэффициент

Таблица 1. Состав некоторых фрикционных порошковых материалов на медной основе [9]

Марка материала	Состав, мас. %						Другие добавки
	Cu	Sn	Pb	Fe	графит	Ni	
МК-5	72	9	8	4	7	–	–
М-140	73	9	8	4	4	–	1,5 % муллита
ФМ-1	71	9	5	4	4	–	3 % ситалла, 4 % молибдена
ФМ-2	79	–	6	4	4	–	3 % ситалла, 4 % нитрида бора
ФМ-8	69	8	8	4	7	1	3 % оксида иттрия

Таблица 2. Состав некоторых фрикционных порошковых материалов на основе железа [9]

Марка материала	Состав, мас. %					Другие добавки
	Fe	Cu	Ni	графит	Pb	
ФМК-8	45	–	25	7	–	10 % Cr; 6 % W; 7 % Cu ₂ S
СМК-80	48	23	–	–	–	6,5 % Mn; 6,5 % BN; 10 % B ₄ C; 3,5 % SiC; 2,5 % MoS ₂
ФЖ-3	74	6	–	8	–	3 % ситалл; 6 % BaSO ₄ ; 3 % Mo
ФЖ-6	75	4	–	8	–	4 % ситалл; 6 % BaSO ₄ ; 3 % нитрид ванадия
ФЖ-8	62	3	–	10	15	5 % ситалл; 3 % ZnSO ₄ ; 2 % Sn

трения и предельные температуры эксплуатации, чем материалы на основе железа, зато они более теплопроводны. При высокой температуре на поверхности трения материалы на основе меди (бронза), имеющие относительно низкую температуру плавления, проявляют склонность к схватыванию с контртелом, приводящую к вырыванию частичек материала. Поэтому применение спеченных материалов на основе меди ограничивается изготовлением узлов трения, в которых температура на поверхностях трения не превышает 300 °С [9], хотя, по другим источникам [15], она может достигать 500–650 °С.

В основе «медной» металлокерамики лежит медный порошок. Дополнительно могут вводиться различные по составу и количеству металлические добавки, такие как Sn, Pb, Zn, Fe, Ni, Ti, Al, Si, Mo, W и др. [9, 16, 17]. Среди этих добавок олово повышает прочность и твердость основы, мало влияя на коэффициент трения. Иногда олово частично или полностью заменяют более дешевым цинком. Эффективно повышает прочность материала также добавка алюминия, который увеличивает давление схватывания меди со сталью, улучшает жаропрочность и коррозионную стойкость порошкового фрикционного материала. В «медной» керамике к меди добавляют также сурьму, титан, никель, железо, молибден, вольфрам и другие металлы, способствующие снижению температуры на поверхности трения. В качестве компонентов, придающих материалу высокие фрикционные свойства, используют такие порошки, как SiO₂, Al₂O₃, SiC, B₄C, TiC, WC, Cr₂O₃, AlN и др., а также различные интерметалли-

ды — FeMo, FeCr, FeTi, FeW, FeV и т. п. В качестве смазки, предохраняющей фрикционный материал от чрезмерного износа, применяют графит, MoS₂, FeS, Cu₂S, VS₂, Li₂S, CaF₂, BN, BaSO₄, Fe₂(SO₄)₃ и др. В табл. 1 приведены составы некоторых отечественных фрикционных порошковых материалов на медной основе.

Фрикционные материалы на основе железа применяют главным образом для жесткого торможения с температурой на поверхности трения до 1200 °С. Для повышения теплопроводности добавляются порошки меди, а для улучшения триботехнических характеристик материала в него могут вводить такие же фрикционные и стабилизационные добавки, что и в материалы на основе меди, с оптимально подобранными составами. Некоторые типы фрикционных металлокерамических материалов на основе железа приведены в табл. 2. Типовой технологический процесс получения металлокерамических колодок включает подготовку шихты фрикционного состава, смешение, подпрессовку шихты, высокотемпературное спекание, механическую обработку (рис. 6) [18]. Соединение фрикционных колодок с металлическим основанием происходит на этапе спекания или на этапе сборки путем механического соединения или пайки.

Металлокерамические тормозные колодки на основе железа являются, пожалуй, самыми коммерчески привлекательными для использования их в паре с тормозными дисками из КМК. Результаты исследований по применению таких фрикционных пар трения [14, 19, 20] показали их высокие и стабильные триботехнические характеристики в широком интервале контактно-

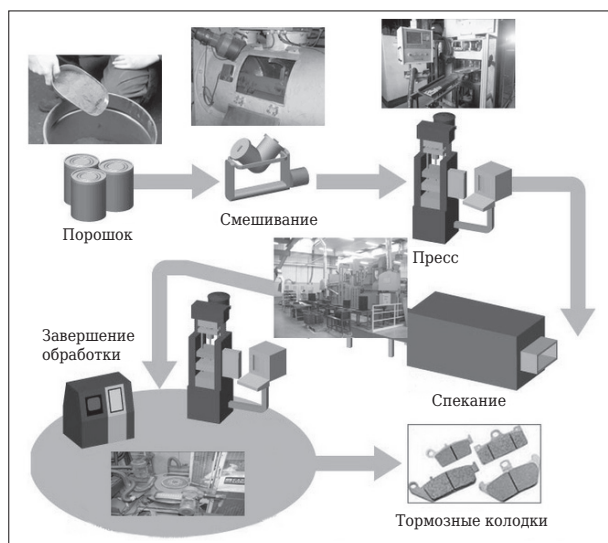


Рис. 6. Укрупненная схема типового технологического процесса получения металлокерамических колодок по данным [18]

го давления, скорости скольжения и температуры на поверхности трения. Кроме того, износ тормозных колодок относительно невысок, в то время как износ тормозного диска практически отсутствовал или был минимальным.

В работе [14] приведены также результаты исследования триботехнических характеристик фрикционной пары на основе тормозного диска из КМК и тормозной колодки из металломатричного композита. В частности, на рис. 7 показаны зависимости коэффициента трения от давления и относительной скорости, в том числе в сравнении с фрикционной парой серый чугун – металлокерамика. Видно, что пара КМК – металлокерамика обеспечивает значительно более стабильный коэффициент трения в исследованном диапазоне давлений и скоростей.

В работе [21] для пары трения тормозной диск из КМК – тормозная колодка из металлокерамики на основе железа также были получены высокие показатели коэффициента трения и низкие значения износа тормозного диска в широком диапазоне эксплуатационных температур по сравнению со стальным прототипом (рис. 8).

В работах [22, 23] приведены результаты определения триботехнических характеристик (коэффициент трения в зависимости от скорости и средний износ контртела) для образцов из КМК в паре с контртелом из фрикционной металлокерамики типа ФЖ-11 и композиции на основе порошков железа и керамической добавки нитрида алюминия (разработка ИПМ, Беларусь). Для сравнения были проведены испытания традиционной фрикционной пары чугун – ФЖ-11, а также пары КМК и металло-

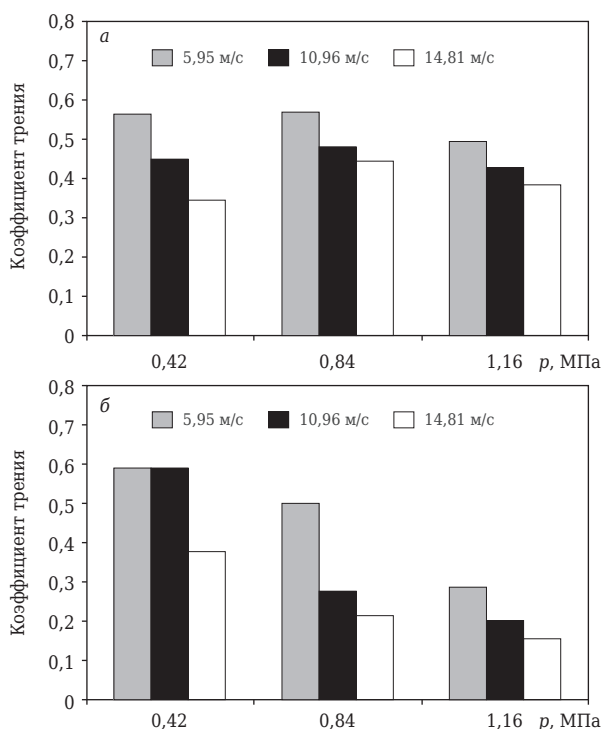


Рис. 7. Средний коэффициент трения в зависимости от давления p и относительной скорости для фрикционных пар: а — КМК – металлокерамика; б — серый чугун – металлокерамика

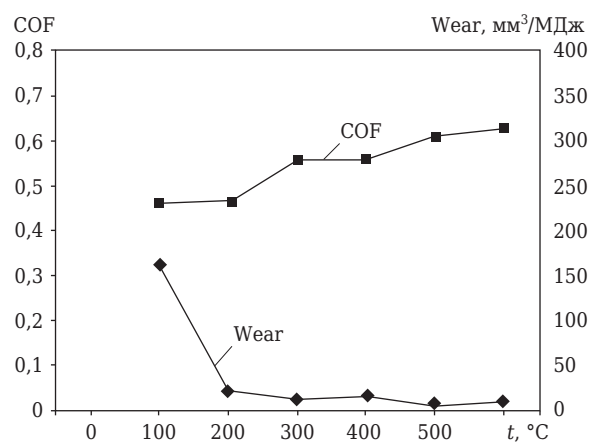


Рис. 8. Зависимости коэффициента трения COF и объемного износа Wear от температуры t поверхности трения для фрикционной пары КМК – металлокерамика

керамики на медной основе типа ФМ (рис. 9). Установлено, что использование фрикционной пары КМК – ФЖ-11 позволяет увеличить коэффициент трения почти в 2 раза по сравнению с традиционной парой чугун – ФЖ-11 и в 3 раза по сравнению с парой КМК – ФМ при сохранении того же уровня износа контртела.

В табл. 3 приведены результаты триботехнических испытаний на машине трения МТ-3 тормозного диска из КМК с двумя типами металлокерамических колодок на основе железа

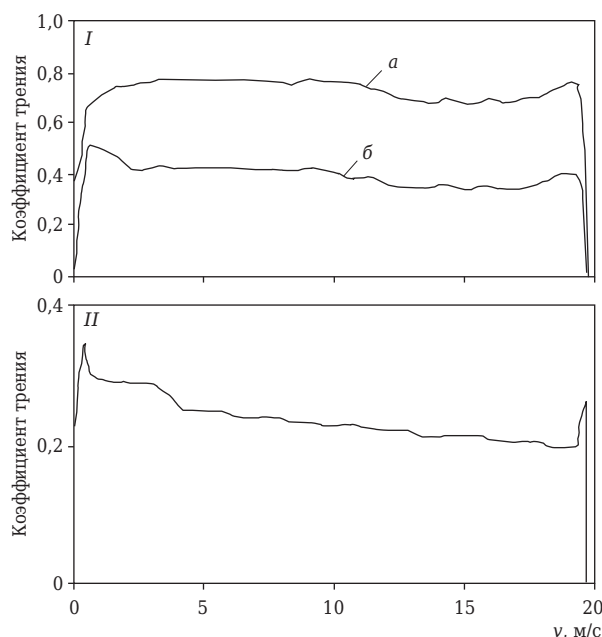


Рис. 9. Кривые зависимостей коэффициента трения от скорости v для различных пар трения: *I* — пары трения с ФЖ-11 (*a* — КМК — ФЖ-11, *б* — чугун — ФЖ-11); *II* — пара трения КМК — ФМ

с добавлением соответственно порошков карбида кремния и нитрида алюминия [22]. Полученные результаты показывают, что применение более твердых порошков (SiC) в составе металлокерамических колодок способствует повышению коэффициента трения, однако при этом отмечается существенно больший износ как контртела, так и самого тормозного диска из КМК. Такое различное поведение материала контртела, по-видимому, связано с разными механизмами разрушения твердых включений при фрикционном нагружении. В процессе износа твердые керамические добавки выходят на трущуюся поверхность и вступают в контакт с компонентами КМК. Как отмечается в работе [22], возможны два варианта их поведения.

Согласно первому варианту предполагается, что керамические частицы не разрушаются в процессе трения и вовлекаются в процесс поверхности КМК до тех пор, пока сопротивление деформированию не превысит силы сцепления поверхностей. В результате этого происходит

разрыв в плоскости контакта с существенной потерей массы. При этом такие частицы обеспечивают высокий коэффициент трения фрикционного материала, однако при этом вызывают относительно высокий износ как фрикционного КМК, так и самого металлокерамического контртела. Согласно второму варианту предполагается, что твердые включения контртела разрушаются в процессе работы. В этом случае они также вовлекаются в процесс КМК, однако разрушаются в процессе контакта с КМК с образованием мелких фрагментов. Эти фрагменты керамических частиц, как правило, внедряются в фрагментированный слой материала контртела, обеспечивая его прочностные свойства и уменьшение степени износа.

Реализация одного из двух вариантов и, соответственно, выбор конкретных абразивных компонентов и их долей в фрикционной композиции тормозных металлокерамических колодок во многом определяются соотношением твердости керамических добавок контртела и керамической матрицы КМК. В данном исследовании введение твердых SiC-частиц в металлокерамическую композицию приводило к реализации первого варианта поведения фрикционной пары, а менее твердых частиц AlN — к реализации второго варианта поведения керамических частиц на поверхности контакта фрикционной пары.

Как отмечается в работе [22], на характер процесса трения и триботехнические характеристики пары трения КМК–металлокерамика существенно влияют фазовый состав и соотношение структурных компонентов в самом тормозном диске из КМК. Так, варьируя объемной долей углеродных волокон (УВ) и, соответственно, долей карбидкремниевой матрицы, можно в широких пределах изменять показатели коэффициента трения и износа диска из КМК и металлокерамических колодок. В табл. 4 приведены результаты триботехнических испытаний пар трения из КМК с различной долей углеродного волокна и металлокерамического контртела на основе железа, графита и порошков карбида кремния. Результаты показывают, что наибольший коэффициент трения обеспечивает фрикционная пара с КМК-40, а наименьший износ

Таблица 3. Результаты триботехнических испытаний различных пар трения

Пара трения		Коэффициент трения		Износ (палец), мг/км		Износ (диск), мг/км	
диск	палец	I*1	II*2	I	II	I	II
КМК	Fe, C, AlN	0,38	0,41	1,49	1,58	0,06	0,63
	Fe, C, SiC	0,9	0,95	1,24	2,79	0,57	2,1

*1 Испытание при давлении 0,42 МПа.

*2 Испытание при давлении 0,51 МПа.

Таблица 4. Результаты триботехнических испытаний пар трения из КМК различного состава и металлокерамического контртела [22]

Начальное содержание УВ в углепластике, об. %	Тип КМК	Коэффициент трения	Износ КМК, мг/км	Износ контртела, мг/км
20	КМК-20	0,58	0,85	3,53
30	КМК-30	0,52	1,01	2,21
40	КМК-40	0,87	0,79	3,00
45	КМК-45	0,69	0,25	1,55

Таблица 5. Различные варианты рецептур УУКМ для тормозных колодок, получаемых методом PIP

Состав	Содержание компонента, %, в различных типах тормозных колодок			
	ZP01	ZP08	ZP13	ZP14
Углеродные волокна	34	33	33,5	29
SiC	12	9	20	17,5
Порошок железа	–	3,5	4	–
Графит	–	5	4	4
CaF ₂	4	2,5	–	–
Кокс	–	–	–	7
Фенольная смола и другие компоненты	50	47	38,5	42,5

имеет КМК-45. Вместе с тем наиболее предпочтительным по совокупности триботехнических характеристик является КМК-45; фрикционная пара характеризуется относительно высоким коэффициентом трения и самым минимальным износом керамического композиционного материала и контртела.

Фрикционные углерод-углеродные композиционные материалы

Фрикционные композиции на основе углеродной матрицы (главным образом с углеродными волокнами) изначально применяли для тормозных дисков из углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ). Тем не менее, в настоящее время колодки из УУКМ с различной модификацией состава применяют в паре со стальными, алюмоматричными и керамическими тормозными дисками [24, 25]. Фрикционные материалы на основе УУКМ могут быть получены двумя способами или их комбинациями — жидкофазным, путем карбонизации полимерной матрицы углепластикового полуфабриката (PIP-процессы), или газофазным, путем осаждения пироуглерода из углеродсодержащей газовой среды в пористом волокнистом каркасе (CVI-процессы).

Главными достоинствами фрикционных композиций на основе углеродной матрицы являются высокий коэффициент трения, теплостойкость углеродной основы (> 1000 °C), размерно-температурная стабильность. Одна-

ко для этого материала характерны и существенные недостатки, такие как низкий коэффициент трения (0,15–0,20) до 250–300 °C, невысокая теплопроводность в направлении, перпендикулярном поверхности трения, и достаточно высокий износ [26]. Поэтому для надежной эксплуатации тормозных дисков и колодок из этого материала требуются их предварительный прогрев и поддержание в нагретом состоянии. Частично эти проблемы могут быть решены путем введения в состав композиции абразивных материалов и модификаторов, таких как SiC, Al₂O₃, B₄C, бор и металлические порошки или волокна (например, медные) [24, 26].

В научной литературе имеется информация об успешном опыте применения тормозных колодок из композитов с углеродной матрицей, полученной методом PIP, в паре с тормозными дисками из КМК [25, 27]. В работе [27] приведены различные варианты рецептур УУКМ для тормозных колодок, получаемых методом PIP (табл. 5), и результаты их триботехнических испытаний в паре с диском из КМК (табл. 6). Полученные результаты показывают высокую чувствительность трибологических характеристик пар трения к типу применяемых компонентов и их рецептурам. Тем не менее, несмотря на достаточно широкие возможности модифицирования материала колодок из УУКМ, имеющиеся негативные свойства такого материала (малый коэффициент трения до

Таблица 6. Результаты триботехнических испытаний тормозных колодок из УУКМ в паре с диском из КМК

Характеристика	Числовые значения для различных типов тормозных колодок			
	ZP01	ZP08	ZP13	ZP14
μ_{cp}	0,228	0,24	0,31	0,5
μ_{min}	0,07	0,11	0,18	0,37
μ_{max}	0,52	0,43	0,57	0,62
$\mu_{600\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,16	0,28	0,31	0,45
$\mu_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$	0,09	0,13	0,21	0,55
Износ по массе, г/МДж	0,542	0,405	0,682	1,65
Износ по объему, мм ³ /МДж	276	233	342	1053
Плотность, г/см ³	1,66	1,62	1,69	1,61

250 °С, повышенный износ, в том числе из-за интенсивного поверхностного окисления выше 450 °С) не дают в полной мере рассматривать тормозные колодки из УУКМ в качестве перспективных при использовании их в паре с тормозными дисками из КМК.

Фрикционные керамические композиционные материалы

Следует отметить, что очень часто в рекламных проспектах и аннотациях под керамическими тормозными колодками понимаются различного рода композиции, содержащие абразивные керамические добавки в виде порошков и волокон. Введение во фрикционную композицию колодок таких добавок осуществляется как для металлокерамических, так и для композиционных материалов с полимерной и углеродными матрицами, но они от этого не становятся чисто керамическими. Поэтому правомерно, во избежание путаницы, называть керамическими только тормозные колодки, изготовленные из композиционного материала с керамической матрицей, армированной порошковыми или волокнистыми наполнителями (КМК).

Важнейшая проблема широкого применения этих уникальных материалов в компонентах систем торможения различных транспортных средств заключается в разработке экономически эффективной технологии их получения. В настоящее время наиболее важную операцию технологического процесса производства изделий из волокнисто-армированных КМК — насыщение (уплотнение) волокнистого каркаса матричным материалом реализуют с помощью различных твердо-, жидко- и газофазных методов, а также их комбинаций [1, 2, 28]. Получаемые этими способами изделия фрикционного назначения обладают таким комплексом высоких эксплуатационных характеристик, как высокий и стабильный коэффициент трения, его независимость от темпера-

турных и погодных условий, высокая износостойкость, коррозионно- и теплостойкость (температура эксплуатации 1200 °С и выше), стойкость к тепловым ударам, низкая плотность, ТКЛР и шумовые характеристики при торможении.

Следует отметить: несмотря на то, что газофазные методы получения композитов с углеродной и керамической матрицами позволяют изготавливать материал с высокими физико-механическими характеристиками, однако сам процесс получения является весьма длительным и трудоемким и, соответственно, сам материал очень дорогим для использования в автомобилях даже бизнес-класса.

Из всех фрикционных КМК наиболее широкое распространение получили композиты с карбидкремниевой матрицей, армированной углеродными волокнами (C/SiC). Среди методов получения фрикционных изделий из КМК наибольшую привлекательность с экономической точки зрения имеют жидкофазные методы: PIP-процессы (основанные на пиролизе кремнийсодержащей полимерной матрицы углепластикового полуфабриката) и LSI-процессы (основанные на жидкофазном силицировании пористых заготовок, в состав которых входят углеграфитовые компоненты). Более подробно особенности и разновидности технологических процессов получения фрикционных изделий из УУКМ и КМК изложены в работе [2]. Соединение фрикционных колодок с металлическим основанием происходит на этапе сборки путем механического соединения или пайки.

Достоинствами композиционных материалов с керамической матрицей, получаемых по технологии PIP, являются широкая возможность управления структурой и компонентным составом получаемых композиций, отсутствие термической и химической деградации армирующих углеродных волокон и порошковых добавок при проведении пиролиза

кремнийсодержащего связующего. Для улучшения триботехнических характеристик такие фрикционные композиции на стадии пропитки кремнийсодержащим связующим могут модифицироваться различными абразивными или стабилизирующими процесс трения добавками, такими как SiO_2 , Al_2O_3 , SiC , B_4C , TiC , WC , MgO , ZrSiO_4 , MoS_2 , SbS_3 , CaF_2 , графит и др. [29]. Из различных методов получения тормозных колодок на основе PIP-процессов представляет интерес двухстадийная технология получения фрикционной композиции, когда на первом этапе пропитки фенольным связующим с последующим пиролизом получается материал с пористой углеродной матрицей, а после второго этапа пропитки кремнийсодержащим связующим и пиролиза получается комбинированная углеродно-керамическая матрица [30]. Причем на первом этапе пропитки в фенольное связующее помимо абразивных и стабилизирующих добавок вводят порошки Ti, Ni или Cr, которые на высокотемпературных стадиях пиролиза образуют при химической реакции с углеродной матрицей разного рода карбиды, улучшающие триботехнические характеристики композиции.

Фирма «Starfire Systems», США, предложила ряд технологических вариантов изготовления тормозных колодок без применения углеродного волокна с использованием PIP-метода [31]. Согласно этим вариантам возможно получение как неармированных, так и армированных фрикционных материалов. Неармированные фрикционные материалы получают пиролизом смеси фенольных смол и кремнийсодержащих полимеров. Армированные фрикционные материалы получают путем смешивания порошков или рубленых волокон меди и/или железа и стекловидного графита, как правило, предварительно связанных фенольным или фурановым связующим, и последующей их пропиткой различного типа кремнийсодержащими связующими. Причем цикл пропитка – отверждение – пиролиз осуществляется не менее 4 раз.

Главный недостаток технологии получения КМК PIP-методом — повышенная пористость матрицы как следствие удаления летучих компонентов в процессе пиролиза. Эта проблема может решаться путем увеличения количества циклов пропитка – пиролиз, но это сразу приводит к резкому удорожанию получаемого материала. Кроме того, следует учитывать, что при изготовлении 1 кг керамики по технологии PIP образуется 9–10 кг токсичных отходов [32].

Метод LSI, коммерчески предпочтительный для автомобильных тормозных дисков из КМК, также может быть применен для полу-

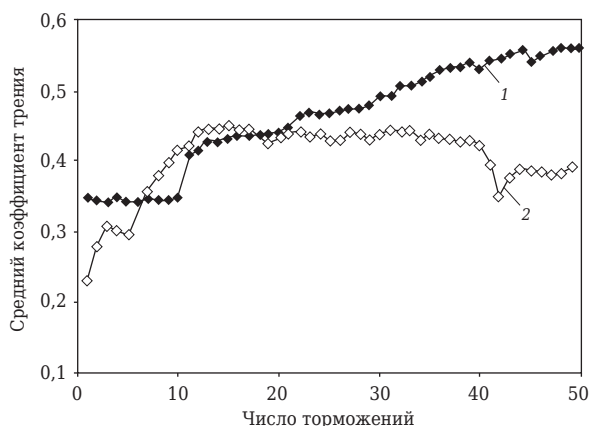


Рис. 10. Зависимость коэффициента трения фрикционных пар C/SiC–C/SiC (1) и диск из серого чугуна – колодка из C/SiC (2) от числа торможений

чения тормозных колодок [1, 33]. Наиболее широко при этом используется модификация метода LSI, основанная на жидкофазном силицировании карбонизированных углепластиков. Данные технологические процессы обладают рядом достоинств по сравнению с другими методами получения КМК: конечный материал имеет достаточно высокие прочность и теплопроводность; матрица имеет плотную, практически беспористую структуру; для реализации процесса требуется относительно простое технологическое оборудование; процесс относительно недорог и производителен вследствие небольшой продолжительности. В состав связующего, которым пропитывается волокнистый материал, обычно входят различные порошкообразные добавки. Например, в полимерное связующее вводят порошки нефтяного кокса, SiC , BN , графита, сульфида марганца и др. [34]. Тем не менее по отношению ко всем рассматриваемым технологическим вариантам получения фрикционных композиций метод LSI не позволяет использовать в качестве добавок многие виды металлических порошков, и в первую очередь кислородсодержащих добавок.

Другим вариантом улучшения эксплуатационных свойств элементов торможения из КМК является разработка градиентных и слоистых фрикционных материалов, в которых высокая износостойкость поверхностных слоев сочетается с высокой ударной вязкостью внутренних слоев [35, 36]. Правда, следует отметить, что наличие поверхностных износостойких слоев в большей степени характерно для тормозных дисков из КМК, так как они являются самым дорогостоящим элементом, рассчитанным на длительный срок эксплуатации, в системе торможения автомобиля, тогда как тормозные колодки являются расходным материалом.

Использование в качестве контртела в паре с тормозным диском из КМК колодок из аналогичного материала обеспечивает высокие триботехнические показатели таких пар трения. Как показано в работе [37], фрикционная пара C/SiC – C/SiC имеет более высокий и стабильный коэффициент трения в зависимости от числа циклов торможения, чем пара диск из серого чугуна – колодка из C/SiC (рис. 10).

Одним из требований к тормозным колодкам из КМК, помимо обеспечения высоких и стабильных триботехнических характеристик в паре с тормозным диском из однотипного материала, является обеспечение такого характера процесса трения, когда их износ в значительно большей степени превышает износ тормозных дисков, имея при этом минимально возможные значения. Эта задача может решаться, например, путем подбора для материалов тормозных дисков и колодок из КМК оптимального соотношения базовых структурных компонентов материалов — углеродных армирующих волокон, SiC-матрицы и остаточного кремния. В работе [22] была предпринята попытка такого рода подбора материалов и установлено, что пары образцов с различным (высоким и низким) начальным содержанием углеродных волокон (пара с объемным содержанием УВ 0,53 и 0,25 соответственно) по сравнению с парами образцов с одинаковым (высоким) начальным содержанием УВ (пара с объемным содержанием УВ 0,41 и 0,48 соответственно) обеспечивают более высокий и стабильный коэффициент

трения в зависимости от скорости ($\mu_{\text{сред}}$ 0,61 и 0,46 соответственно). При этом такие пары трения характеризуются значительным различием величин их износа (более чем в 3 раза), причем более низкий износ наблюдается у КМК с малым содержанием УВ и большей долей SiC-матрицы, тогда как высокое содержание SiC в КМК в обоих образцах пары трения приводит, как правило, к их большому взаимному износу.

Таким образом, проведенный анализ современных фрикционных материалов, применяемых для изготовления тормозных колодок, показал, что в паре с тормозными дисками из КМК в высоконагруженных системах торможения наиболее перспективными являются композиции с керамической матрицей и металлокерамика на основе железа. Следует отметить, что многие авторы [19, 38] считают, что характер процесса фрикционного контакта пары с тормозным диском из КМК существенно отличается от пары с металлическим тормозным диском. Это обстоятельство предполагает проведение специальных триботехнических исследований для тормозных дисков из КМК в паре с колодками из различных типов материалов и, соответственно, разработки соответствующих рецептур фрикционных композиций колодок для тормозных дисков из КМК, которые бы в максимальной степени удовлетворяли производителей и потребителей, в первую очередь по эксплуатационным, экономическим, технологическим и экологическим показателям.

Библиографический список

1. Handbook of ceramic composites ; ed. by Narottam P. Bansal. — Boston : Kluwer Academic Publishers, 2005. — 554 p.
2. **Гаршин, А. П.** Фрикционные материалы на основе волокнисто-армированных композитов с углеродной и керамической матрицей для систем торможения / А. П. Гаршин, В. И. Кулик, А. С. Нилов // Новые огнеупоры. — 2008. — № 9. — С. 54–60.
3. **Garshin, A. P.** Braking friction materials based on fiber-reinforced composites with carbon and ceramic matrices / A. P. Garshin, V. I. Kulik, A. S. Nilov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2008. — Vol. 49, № 5. — P. 391–396.
4. <http://dpggo.ru/article/2011-03-15>. Технология керамических тормозных колодок — происхождение и преимущества.
5. **Eriksson, M.** Surface characterization of brake pads after running under silent and squealing conditions / M. Eriksson, F. Bergman, S. Jacobson // Wear. — 1999. — Vol. 232. — P. 163–167.
6. **Chan, D.** Review of automotive brake friction materials / D. Chan, G. W. Stachowiak // Journal of automobile engineering. — 2004. — Vol. 218. — P. 953–966.
7. **Blau, P. J.** Compositions, functions and testing of friction brake materials and their additives / P. J. Blau. — Reports ORNL/TM-2001/64, 2001. — 38 p.
8. **Муйченко, И. П.** Полиимидные композиционные материалы, формируемые прямым и литьевым прессованием : канд. дис. / Муйченко И. П. — М. : МАТИ, 1986. — 202 с.
9. **Хренов, О. В.** Металлокерамические фрикционные материалы / О. В. Хренов, А. А. Дмитриевич, А. В. Лешок. — Минск, 2011. — 42 с.
10. **Tang, C. F.** Combinatorial screening of ingredients for steel wool based semimetallic and aramid pulp based nonorganic brake materials / C. F. Tang, Y. Lu // Journal of reinforced plastics and composites. — 2004. — Vol. 23, № 1. — P. 51–63.
11. http://stanko-produnkt.ru/sp/catalog/production_of_automobile_brake_linings_pads.php.
12. **Yun, R.** Performance and evaluation of nonasbestos organic brake friction composites with SiC parti-

cles as an abrasive / R. Yun, S. G. Martynková, Y. Lu // Journal of Composite Materials. — 2011. — Vol. 45, № 15. — P. 1585–1593.

13. **Jang, G. H.** Tribological properties of C/C–SiC composites for brake discs / G. H. Jang, K. H. Cho, S. B. Park [et al.] // Metals and materials international. — 2010. — Vol. 16, № 1. — P. 61–66.

14. **Kermc, M.** Development and use of an apparatus for tribological evaluation of ceramic-based brake materials / M. Kermc, M. Kalin, J. Vizintin // Wear. — 2005. — Vol. 259. — P. 1079–1087.

15. Полимеры в узлах трения машин и приборов : справочник ; под ред. А. В. Чичинадзе. — М. : Машиностроение, 1988. — 328 с.

16. **Kryachek, V. M.** Friction composites: traditions and new solutions (review). Powder materials / V. M. Kryachek // Powder metallurgy and metal ceramics. — 2004. — Vol. 43, № 11/12. — P. 581–592.

17. **Федорченко, И. М.** Современные фрикционные материалы / И. М. Федорченко, В. М. Крячек, И. И. Панаюти. — Киев : Наукова думка, 1975. — 334 с.

18. <http://shopmoto.ru/tech/detail.php?ID=37463>.

19. **Stadler, Z.** Friction and wear of sintered metallic brake linings on a C/C–SiC composite brake disc / Z. Stadler, K. Krnel, T. Kosmac // Wear. — 2008. — Vol. 265, № 3/4. — P. 278–285.

20. **Wang, Y.** Friction surface evolution of carbon fibre reinforced carbon/silicon carbide (Cf/C–SiC) composites / Y. Wang, H. Wu // Journal of the European Ceramic Society. — 2010. — Vol. 30, № 15. — P. 3187–3201.

21. **Krnel, K.** Carbon/Carbon–Silicon–Carbide dual-matrix composites for brake discs / K. Krnel, Z. Stadler, T. Kosmac // Materials and manufacturing processes. — 2008. — Vol. 23. — P. 587–590.

22. **Кулик, В. И.** Исследование триботехнических характеристик композиционных материалов с карбидкремниевой матрицей / В. И. Кулик, А. С. Нилов, А. П. Гаршин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 8. — С. 45–56.

Kulik, V. I. Study of tribological properties of composite materials with a silicon carbide matrix / V. I. Kulik, A. S. Nilov, A. P. Garshin, V. V. Savich, A. A. Dmitrovich, D. I. Saroka // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 53, № 4. — P. 259–268.

23. **Кулик, В. И.** Трибологические исследования фрикционной пары «карбидкремниевый композиционный материал – спеченные порошковые материалы на основе металлокерамики» / В. И. Кулик, А. С. Нилов, С. Е. Дёмин // 10-я междунар. науч.-техн. конф. : «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка», г. Минск, Беларусь, 12–14 сентября 2012. — Минск : Беларуская наука, 2012. — С. 85–92.

24. **Пат. US 7338987.** Friction material composition and friction material using the same / Ono M., Nagayoshi T., Inoue M. et al. ; заявл. 21.05.04 ; опубл. 04.03.08.

25. **Пат. US 2010/0065389.** Carbon fiber reinforced carbon matrix composite for brake pad back plate /

Gilboy L. F., Wolf R. A., Morey A. M. ; заявл. 16.09.09 ; опубл. 18.03.10.

26. **Старченко, В. Н.** Исследование трибологических характеристик фрикционных С–С композитов / В. Н. Старченко, М. В. Павленко, В. В. Овчаренко // Вісник СНУ ім. Володимира Даля. — 2011. — № 6. — С. 105–109.

27. **Stadler, Z.** Carbonised-material-based brake pad for a C/C–SiC composite brake disc / Z. Stadler // Materiali in tehnologije. — 2001. — Vol. 35, № 3/4. — P. 205–208.

28. **Li, Zh.** Preparation and properties of C/C–SiC brake composites fabricated by warm compacted — in situ reaction / Zh. Li, P. Xiao, X. Xiong // International journal of minerals, metallurgy and materials. — 2010. — Vol. 17, № 4. — P. 500–505.

29. **Пат. US 6265071.** Brake unit including brake disc and brake lining / Gross G., Haug T., Näumann E. et al. ; заявл. 15.09.98 ; опубл. 24.07.01.

30. **Пат. US 7799250.** Ceramic materials for friction linings / Huener R., Bauer M., Winkermann P. ; заявл. 16.02.06 ; опубл. 21.09.10.

31. **Пат. EP 1910245.** Ceramic-forming polymer material / Sherwood W. J., Tarnowski L. A. ; заявл. 21.06.06 ; опубл. 16.04.2008.

32. **Стороженко, П. А.** Новые бескислородные предкерамические полимеры — нанометаллокарбосиланы и наноразмерные наполнители — уникальные материалы для повышения прочности и окислительной стойкости углеграфитов и стабилизации высокопрочной и высокотемпературной керамики / П. А. Стороженко, А. М. Цырлин, С. П. Губин [и др.] // Серия : Критические технологии. Мембраны. — 2005. — № 4 (28). — С. 68–74.

33. **Langhof, N.** The effect of residual silicon in CMC brake pads on friction and wear / N. Langhof, R. Voigt, H. Mucha, W. Krenkel // Proc. 6th European Conference on Braking JEF 2010, Lille, France, 2010. — P. 71–78.

34. **Naslain, R.** Si-matrix composite materials for advanced jet engines / R. Naslain, F. Cristin // MRS Bulletin 09, 2003. — P. 854–858.

35. **Krenkel, W.** C/C–SiC composites for hot structures and advanced friction systems / W. Krenkel // Ceramic engineering and science proceedings. — 2003. — 24 [4]. — P. 583–592.

36. **Пат. WO 2008007411.** Braking band composite structure of a brake disc / Goller R. S., Mauri B., Orlandi M. ; заявл. 13.07.07 ; опубл. 17.01.08.

37. **Blau, P. J.** Research on non-traditional materials for friction surfaces in heavy vehicle disc brakes. Reports ORNVTM-2004/265, 2004. — 42 p.

38. www.eurobrake.net/.../EB2012-FM-01.pdf. Friction films on C–SiC discs after dynamometer tests with different commercial brake pad / W. Osterle, C. Deutsch, I. Dorfel // Thesis of EuroBrake 2012 conference, 16–18 April 2012, Dresden, Germany. ■

Получено 23.03.15
© А. С. Нилов, В. И. Кулик,
А. П. Гаршин, 2015 г.



ОБЗОР ПАТЕНТОВ РФ НА ИЗОБРЕТЕНИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ

КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЖАРОСТОЙКИХ КОМПОЗИТОВ

Абдрахимова Е. С., Рощупкина И. Ю.,
Абдрахимов В. З., Колпаков А. В.

Патент RU 2521005
МПК C04B28/34

Изобретение относится к области строительных материалов, в частности к производству жаростойких композитов (бетонов) на основе химических связующих. Технический результат изобретения — повышение предела прочности при сжатии и термостойкости жаростойких композитов.

Композиция для изготовления жаростойких композитов, включающая отработанный катализатор ИМ-2201, щебень, песок и H_3PO_4 , отличается тем, что она дополнительно содержит шлак от выплавки ферротитана при следующем соотношении компонентов, мас. %: отработанный катализатор ИМ-2201 10–15, щебень 33–40, песок 10–13, ортофосфорная кислота 10–15, шлак от выплавки ферротитана 24–30. Состав шлака, мас. %: SiO_2 2,5, Al_2O_3 72,18; TiO_2 10,3, Fe_2O_3 0,34, CaO 11,4, MgO 3,5.

Бюллетень «Изобретения. Полезные модели»*. — 2014. — № 11.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$

Роберов И. Г., Алексахин А. А., Усынин А. Л.,
Леонтьев С. К., Иванов Д. А., Шляпин С. Д.,
Иванов А. В.

Патент RU 2521009
МПК C04B35/65, C04B35/117, B22F3/23

Изобретение относится к технологии композиционных материалов — керметов и может быть использовано для получения уплотнительных элементов, применяемых для плотного сопряжения деталей и конструкций высокотемпературных энергетических установок. К таким уплотнительным элементам предъявляется требование сочетания значительной пластической деформации, высокой прочности и химической стойкости к агрессивным средам при повышенной температуре.

* В дальнейшем приводится сокращенное название «Бюллетень».

1. Способ получения композиционного материала $\text{Al}-\text{Al}_2\text{O}_3$ включает термообработку на воздухе алюминиевого порошка из частиц пластинчатой формы со стеариновым покрытием, гранулирование, прессование заготовки за счет приложения давления к засыпке из гранул, процесс СВС путем нагрева заготовки воздушным теплоносителем с последующей изотермической выдержкой и охлаждением нагретого изделия на воздухе при комнатной температуре. Способ отличается тем, что гранулирование производят путем механической обработки порошка в планетарной мельнице в течение 15–180 мин при отношении массы порошка к массе твердосплавных сферических тел от 1 : 20 до 1 : 25. При этом перед прессованием заготовки проводят термообработку засыпки из гранул в вакууме при 500–600 °С в течение 45–60 мин.

2. Способ по п. 1 отличается тем, что термообработку алюминиевого порошка на воздухе проводят при 300–350 °С в течение 120–300 мин.

3. Способ по п. 1 отличается тем, что прессование заготовки проводят путем приложения к засыпке из гранул давления 400–600 МПа.

4. Способ по п. 1 отличается тем, что процесс СВС инициируют путем нагрева заготовки воздушным теплоносителем до температуры 550–600 °С, а изотермическую выдержку проводят в течение 30–60 мин.

«Бюллетень». — 2014. — № 18.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО ОГНЕУПОРНОГО МАТЕРИАЛА

Григорьев С. Н., Смуров И. Ю., Окунькова А. А.,
Павлов М. Д.

Патент RU 2521126
МПК C04B35/19

Изобретение относится к обработке керамики методом лазерного воздействия и может быть использовано для получения материала для алюмосиликатной огнеупорной изоляции печей и машин переработки, производства и разлива стали, цветных и черных сплавов, стекла. Технический результат изобретения — повышение плотности и рабочей температуры изделий.

Способ получения алюмосиликатного материала заключается в воздействии лазерного луча на поверхность алюмосиликатной керамики при следующем соотношении технологических параметров: суммарная мощность лазерного луча 115–680 Вт, размер лазерного луча на поверхности детали 5–20 мм, скорость перемещения лазерного пятна 0,1–10 мм/с, длина волны лазера 9–11 мкм.

«Бюллетень». — 2014. — № 18.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОПТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ

Ветров В. Н., Игнатенков Б. А., Евстропьев С. К.

Патент RU 2522489

МПК C04B35/443, G02B1/02

Изобретение относится к технологии получения поликристаллических оптических ма-

териалов и может быть использовано при получении оптической керамики на основе оксидов, а также материалов на основе алюмомагнезиальной шпинели. Исходное сырье в виде брикета из порошка алюмомагнезиальной шпинели стехиометрического состава, легированного 1 мас. % фтористого лития, спекают в вакууме при 1100–1500 °С. Загружают в форму полученный брикет диаметром, равным диаметру формы, и производят его уплотнение при 1550–1600 °С в течение 5–30 мин под давлением 350–500 кг/см², выдерживают 30–55 мин и охлаждают. Технический результат изобретения — получение поликристаллического оптического материала из алюмомагнезиальной шпинели, прозрачного в области 25000–2000 см⁻¹, особенно в ИК-области спектра.

«Бюллетень». — 2014. — № 20.

Обзор подготовлен редакцией журнала «Новые огнеупоры»

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress
UNITECR
2015
VIENNA · AUSTRIA
SEPTEMBER 15–18

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

UNITECR 2015 — 14-й Всемирный конгресс и Объединенная техническая конференция по огнеупорам

15–18 сентября 2015 г.

г. Вена, Австрия

Темы:

- Огнеупоры для промышленности, *A. Buhr*
- Сырье и переработка, *W. Schönwelski*
- Достижения в области производства, контроля и применения огнеупоров, *P. Tassot*
- Тесты, испытание оборудования и стандартизация, *O. Krause*
- Инновационные материалы и технологии, *B. Buchberger*
- Фундаментальная наука об огнеупорах, *Ch. G. Aneziris*
- Огнеупорный инжиниринг — проектирование, моделирование и модернизация, *H. Harmuth*
- Окружающая среда и устойчивое развитие, *F. Maier*
- Образование, *P. Quirnbach*
- Экономические и политические проблемы, *Ch. Dannert*

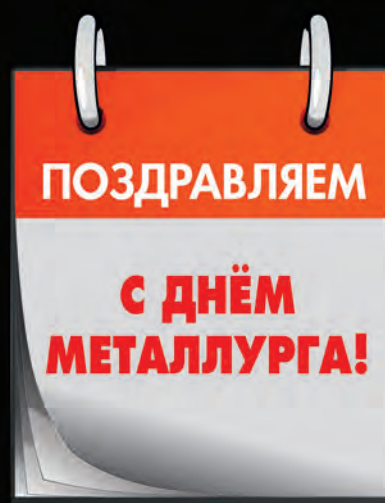
www.unitecr2015.org



**UNITECR 2015 пройдет одновременно
с 58-м Международным коллоквиумом
по огнеупорам.**

В ТАНЦЕ ОГНЯ РОЖДАЕТСЯ СОВЕРШЕНСТВО СТАЛИ

Основа танца – надежные партнеры, понимающие друг друга без слов. Основа сотрудничества с VGH – индивидуальный подход, быстрая реакция на динамику рынка, надежная техническая поддержка. Вместе мы достигнем совершенства!



VGH Viktoria Garten Hüttenindustribedarf AG
Speditionstr. 17 • 40221 Düsseldorf • Germany
Tel: +49(0)211 95 795 610 • Fax: +49(0)211 95 795 611
E-Mail: info@vgh-ag.com • www.vgh-ag.com





**Поздравляем с профессиональным
праздником – Днем металлурга!**



кералит

НА ПРАВАХ РЕКЛАМЫ

115093, Россия, Москва,
ул. Люсиновская, д. 36, стр. 1
телефон: +7 (495) 789-65-31
email: info@keralit.com
сайт: www.keralit.com